Beiträge

zur

Kenntnis der Tetraarylhydrazine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1912

von

Artur Süsser

aus Karlsruhe.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1912.

Beiträge

zur

Kenntnis der Tetraarylhydrazine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1912

von

Artur Süsser

aus Karlsruhe.

ACAD. LANDWIRT. BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1912.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0153

Meinen lieben Eltern

in aufrichtiger Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Heinrich Wieland, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

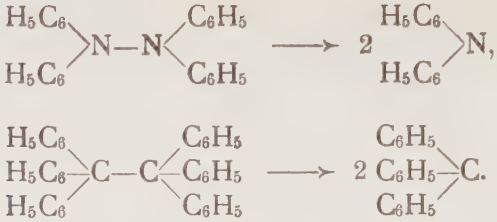
	Seite
Einleitung	9
Theoretischer Teil	14
Experimenteller Teil.	
I. Über Tetrabiphenylhydrazin	29
p-Dibiphenylamin	30
Bidiphenylnitrosamin	31
Asymmetrisches Dibiphenylhydrazin	32
Tetrabiphenylhydrazin	33
Biphenoperazin	35
Chlorwasserstoffspaltung des Tetrabiphenylhydrazins	35
II. Versuche in der Naphtalinreihe	40
Oxydation des ββ-Dinaphtylamins	40
Asymm. Dinaphtylhydrazin	42
Tetranaphtyltetrazen	43
Spaltung von β-Dinaphtylnitrosamin	44
III. Über das Dianisyldiphenylhydrazin	45
Symmetrisches Dianisyldiphenylhydrazin	46
Chlorwasserstoffspaltung des Hydrazins	47
IV. Über o-Tetratolylhydrazin	49
o,o-Ditolylamin	49
Oxydation des sekundären Amins	50

Einleitung.

In mehreren Arbeiten, zum Teil in Gemeinschaft mit S. Gambarjan,[1]) hat H. Wieland[2]) in den letzten Jahren eine Reihe von Spaltungen aromatischer ditertiärer Hydrazine, die durch Auftreten von typischen Färbungen ausgezeichnet sind, unter einen einheitlichen erklärenden Gesichtspunkt gebracht. Es wurde der Nachweis geliefert, dafs sowohl bei den Hydrazinen als auch bei den Tetrazenen als Zwischenprodukte der Säurespaltungen Derivate des damals noch unbekannten Diphenylhydroxylamins entstehen, die spontan in die farbigen Salze ditertiärer Phenazine (Perazine) übergehen. Die durch grofse Beständigkeit und durch die Stärke der zugehörigen Farbbasen ausgezeichneten Perazoniumsalze gehörten der Chinolimoniumklasse an. In jenen Arbeiten wurde dargelegt, dafs die Sprengung der Stickstoffbindung aufserordentlich leicht erfolgt und dafs diese Spaltungen in einer Hydrolyse, die zu Diarylamin $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>NH$ und im ersten Augenblick wenigstens zu dem hypothetischen Diarylhydroxylamin $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>NOH$ oder einem Spaltstück von ihm $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>NCl(Br)$ führte, beruhten, Versuche, die bewiesen, dafs für die Verkettung der beiden Stickstoffatome nur ein geringes Quantum von Affinitätsenergie zur Verfügung steht. Dieser Umstand liefs schon zu Beginn der Untersuchung über die Hydrazine an die Analogie mit dem Kohlenstoffisologen, dem Hexaphenyläthan, denken.

1) B. 39, 1499; B. 41, 3507.
2) B. 40, 4261 u. folgende.

Jedoch fehlte dieser Analogie bis dahin die wichtige Parallele der spontanen Dissoziation, wie sie beim Hexaphenyläthan in seinem Zerfall zu Triphenylmethyl, im Auftreten des freien Radikals sich äufsert. Nachdem die mannigfaltigen Formen der Spaltungsreaktionen bei den ditertiären Hydrazinen ihre Aufklärung gefunden hatten, trat Wieland an die Frage heran, die Parallele zwischen Hydrazin und Hexaphenyläthan aufzufinden und es gelang tatsächlich die Dissoziation einwandfrei nachzuweisen; durch Depolymerisation von Tetraphenylhydrazin entsteht das freie Radikal des Diphenylstickstoffs $\begin{matrix}H_5C_6\\H_5C_6\end{matrix}\!>\!N$, in genau gleicher Weise, wie aus Hexaphenyläthan das Triphenylmethyl.



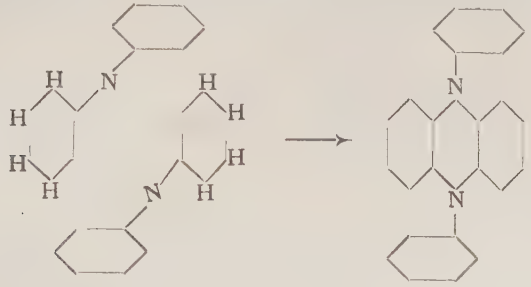
Die Dissoziationstemperatur des Tetraphenylhydrazins liegt bedeutend höher als die vom Hexaphenyläthan. Während letzteres schon bei Zimmertemperatur merklich gespalten ist — in einer fünfprozentigen Benzollösung befinden sich etwa drei Prozent der gelösten Substanz im halbmolekularen Zustand[3]) — kann das erste Auftreten von Diphenylstickstoff erst bei 90° nachgewiesen werden. Unter diesen Umständen war die Veränderlichkeit eine so grofse, dafs es auf dem Wege der Molekulargewichtsbestimmung bei den untersuchten Körpern unmöglich war, einen Nachweis oder gar eine Messung der Dissoziation zu erreichen. Aus dem eben angegebenen Grunde gelang es in diesen Reihen auch nicht, selbst bei raschem Abkühlen, die Umkehrbarkeit der Reaktion, wie bei dem wichtigen Kohlenwasserstoff von M. Gomberg, dem Triphenylmethyl, darzutun, eine wenig überraschende Tatsache, da auch das Triphenylmethyl bei höherer Temperatur, z. B. beim Kochen seiner Xylollösung, ziemlich rasch verändert wird. Die Veränderung ist in beiden Fällen wesensgleich. Sie besteht darin, dafs ein Molekül

3) B. 42, 3020.

des freien Radikals ein zweites reduziert. In der Stickstoffreihe entsteht Diphenylamin, während das reduzierende Radikal

$$[C_6H_5—N—C_6H_5 \text{ minus } H]$$

sich zu Diphenyldihydrophenazin polymerisiert:



Aus Triphenylmethyl wird in reichlicher Menge Triphenylmethan neben einem dimolekularen Kohlenwasserstoff, der aus dem reduzierten Radikal $[(C_6H_5)_3C \text{ minus } H]$

$$[(C_6H_5)_2 . C . C_6H_4]_2,$$

hervorgeht, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.[4])

Die Art, nach der sich Tetraphenylhydrazin unter dem Einfluſs erhöhter Temperatur verändert, enthält trotz der weitgehenden Analogie mit dem Hexaphenyläthan keinen scharfen Beweis dafür, daſs wirklich intermediär Diphenylstickstoff auftritt. Erst die Möglichkeit, die Verbindung in der Dissoziationslösung abzufangen, brachte die sichere Gewähr für sein Vorhandensein. Diese gelang mit Stickoxyd, dem anorganischen Verwandten des Diphenylstickstoffs. Beim Einleiten dieses Gases in die Toluollösung von Tetraphenylhydrazin bei 90° unter sorgfältigem Ausschluſs von Luft erhielten Wieland und H. Lecher in kurzer Zeit quantitativ Diphenylnitrosamin, eine Verbindung der beiden zweiwertigen Stickstoffradikale, deren Dissoziationsspannung bei den vorliegenden Bedingungen nahezu gleich Null ist.

---

4) B. 44, 2550.

$$\begin{matrix} H_5C_6 \\ H_5C_6 \end{matrix}\!\!>\!N + NO \longrightarrow \begin{matrix} H_5C_6 \\ H_5C_6 \end{matrix}\!\!>\!N{-}NO.$$

Ebenso glatt verläuft die Bildung des p-Ditolylnitrosamins aus p-Tetratolylhydrazin. Unter den gleichen Verhältnissen wie mit Stickoxyd vereinigen sich Diphenyl- und Ditolylstickstoff auch mit dem freien Radikal Triphenylmethyl glatt zu dem stabilen Triphenylmethyldiphenyl- bzw. -ditolylamin:

$$(C_6H_5)_3C + N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5(C_6H_4.CH_3) \\ C_6H_5(C_6H_4.CH_3) \end{matrix} \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5(C_6H_4.CH_3) \\ C_6H_5(C_6H_4.CH_3) \end{matrix},$$

ein Körper, der erst in siedendem Xylol in seine Komponenten dissoziiert.

Die angeführten chemischen Beweise für die Dissoziation der erwähnten Hydrazine in Diphenyl- bzw. Ditolylstickstoff erhalten nun weiter eine schöne und wichtige Unterstützung auf physikalischem Wege durch die Erscheinungen, die sich bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Tetraphenylhydrazin und seine Derivate bemerkbar machen. Nach der wohl allgemein akzeptierten Theorie von E. Goldstein sind die Färbungen, die gewisse Metallsalze bei der Bestrahlung mit Kathodenlicht annehmen, auf eine Dissoziation der bestrahlten Moleküle in Atome zurückzuführen. So bildet sich beispielsweise aus Natriumsalzen die feste Lösung von Spuren elementaren Natriums in unverändertem Salz. In vielen Fällen ist diese Dissoziation reversibel. So hat Goldstein[5]) bei vielen Ammoniumsalzen wahrgenommen, dafs die während der Bestrahlung auftretenden Farben nach der Unterbrechung mehr oder weniger rasch wieder verschwinden, indem eben die dissoziierten Komplexe sich wieder vereinigen. W. Schlenk hat in Gemeinschaft mit Anna Herzenstein[6]) das Verhalten der „salzähnlichen" (farblosen) Triarylmethylchloride studiert und hat hierbei das Phänomen der Dissoziation in Chlor und „Methyl" an dem Auftreten der den „Methylen" eigenen Färbung festgestellt. Die Tetraarylhydrazine nehmen nun bei der Einwirkung von Kathodenstrahlen ebenfalls

5) B. 36, 1979.
6) Lieb. Annalen 372, 14.

äufserst charakteristische Färbungen an, die nach der Bestrahlung wieder vollständig abklingen. Gleichzeitig tritt eine prachtvoll blaue Phosphoreszenz auf. Tetraphenylhydrazin färbt sich sehr rasch intensiv smaragdgrün, die p-substituierten Tetratolyl- und nachher zu besprechenden -biphenylhydrazine werden dunkelgelb. Nach Aussetzen der Bestrahlung werden die Präparate alsbald wieder völlig farblos. Daraus scheint hervorzugehen, dafs unter den hier bestehenden Bedingungen der Dissoziation — die Präparate wurden mit flüssiger Luft gekühlt — der Vorgang wie beim Triphenylmethyl umkehrbar ist.

$$2(Ar)_2N \longrightarrow (Ar)_2N—N(Ar)_2.$$

Naturgemäfs schliefsen sich als nächste Folge der auf dem vorliegenden Gebiete gemachten Entdeckungen eine Reihe systematischer Versuche an, Derivate des Hydrazins zu erhalten, die in der Haftfestigkeit der Stickstoffatome zwischen Stickoxyd und Tetraphenylhydrazin liegen, bei denen also die Dissoziation unter Bedingungen erfolgt, die die Existenz des freien Radikals weniger gefährden.

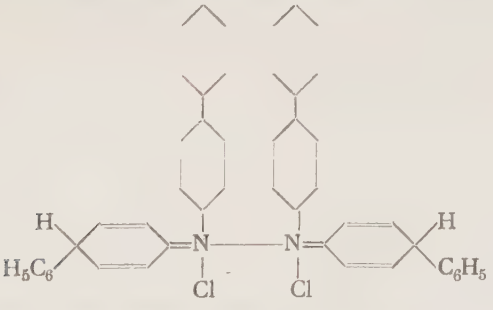
Theoretischer Teil.

Mir fiel nun die Aufgabe zu, neue ditertiäre Hydrazine der aromatischen Reihe darzustellen und an ihnen den Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von den Substituenten am Benzolkern zu prüfen. Man durfte so hoffen, zu Verbindungen zu gelangen, die ähnlich dem Hexaphenyläthan schon bei tiefer Temperatur sich spalteten und so das Phänomen der Dissoziation genauer, durch Molekulargewichtsbestimmung, Änderung der Lösungsfarbe mit der Temperatur, zu studieren erlaubte. Dabei wurde von der recht wahrscheinlichen Voraussetzung ausgegangen, dafs bei niedrigen Temperaturen die Veränderungsgeschwindigkeiten der Diarylstickstoffe so weit herabgesetzt würden, dafs sie, wenigstens in Lösung, ein Studium ihrer Eigenschaften ermöglichten. Vor allem galt es daher festzustellen, inwieweit die Neigung zur Dissoziation abhängig sei von dem Charakter und der Stellung der Substituenten am Benzolkern. Ich habe zu diesem Zwecke mehrere neue ditertiäre Hydrazine der aromatischen Reihe dargestellt und aufser in der angegebenen Richtung auch in ihren sonstigen Reaktionen des näheren untersucht.

In erster Linie war daran zu denken, dafs der schöne Erfolg, den W. Schlenk und Tobias Weickel[7]) bei den Kohlenwasserstoffen der Biphenylreihe zu verzeichnen hatten, sich auch auf die Hydrazinreihe würde übertragen lassen. Den eben genannten Autoren ist es bekanntlich gelungen, dadurch, dafs sie die Benzolkerne des Triphenylmethyls durch weitere Benzolkerne „beschwerten", das vollkommen monomolekulare Tribiphenylmethyl zu gewinnen, das für die genauere Erkennung des Gombergschen Körpers von grofser Wichtigkeit war. Meine in der gleichen Voraussetzung unter-

7) Lieb. Annalen 372, 1.

nommenen Versuche, es möchte bei den Hydrazinen der Biphenylreihe das Bestreben zur Dissoziation am Stickstoff sich steigern, erfüllte sich nicht und führte hier zu einer Verbindung mit geringerer Dissoziationstendenz. Es bestand also bei dem neuen Körper, dem Tetrabiphenylhydrazin, ein merkbar festerer Zusammenhang, der Zerfall trat etwas schwieriger ein wie beim Tetraphenylhydrazin, obwohl die neu aufgefundene Verbindung in ihren Reaktionen vollkommen dem Tetraphenyl- bzw. Tetratolylhydrazin entsprach. Das Hydrazin wurde gewonnen durch Oxydation des ebenfalls bis dahin noch unbekannten Dibiphenylamins nach der bewährten Oxydationsmethode mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung. In ihren Eigenschaften gleicht die Verbindung weit mehr dem Tetratolylhydrazin als dem Tetraphenylhydrazin; sie zeigt also den Charakter eines p-phenylsubstituierten Tetraphenylhydrazins und nicht den eines Reaktionshomologen, in dem das durchlaufende Biphenylsystem einem Benzolkern adäquat ist. Von den Spaltungen an der Stickstoffbrücke hat hier die durch Chlorwasserstoff bewirkte ein besonders anschauliches Resultat gegeben. Die Einwirkung von ätherischer Salzsäure führt in der ersten Phase zu einem dunkelgrünen Chlorhydrat, in dem zwei Moleküle Chlorwasserstoff addiert sind. Bei raschem Arbeiten kann dieses primäre, sehr unbeständige Salz durch verdünnte Alkalien wieder in seine Komponenten zerlegt werden; es ist also ein Derivat des intakten Tetrabiphenylhydrazins und mufs als Chinolimoniumsalz betrachtet werden nach der Auffassung, die Wieland[8]) schon früher mit begründetem Recht vertreten hat. Die Struktur wäre die folgende:



Als eine neue Art „halochromer Additionsprodukte" nach A. v. Baeyer[9]) können diese primären Salze nicht aufgefafst werden,

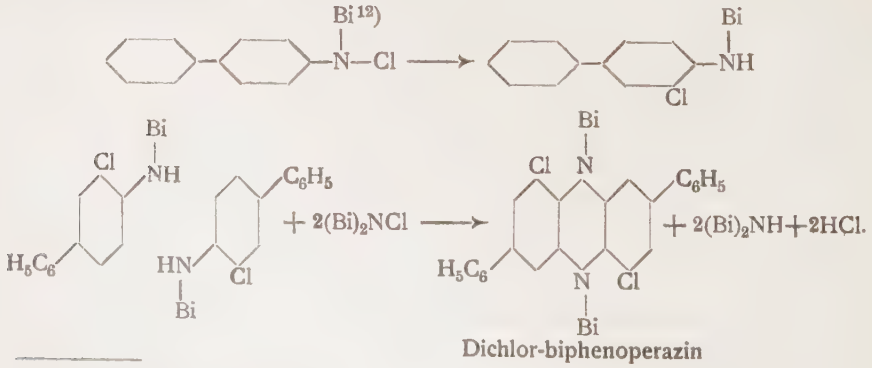
8) B. 40, 4262.
9) B. 35, 1189, 3013; 36, 2774; 37, 597, 2848, 3191; 38, 569.

besonders da hier der Vorgang schon durch geringfügige Temperaturänderung in seinem Verlauf stark beeinflufst wird; es handelt sich in diesem Fall wirklich um eine chinoïde Umlagerung und nicht um einen Vorgang einfacher additioneller Salzbildung, denn, während die Vereinigung bei 0^0 sehr langsam vor sich geht, tritt sie bei 10 bis 15^0 fast momentan ein.

Nach einigen Stunden hat sich die vollständige Zersetzung des grünen Salzes vollzogen. Man findet als ihre Produkte neben viel Dibiphenylamin das tiefviolette Chlorhydrat von Dichlorbiphenoperazin und ein Monochlordibiphenylamin. Die Entstehung dieser Substanzen vollzieht sich auf dem Wege des primären Zerfalls des grünen Hydrazinsalzes in Dibiphenylamin und Dibiphenylchloramin, schematisch

$$(Bi)_2N{-}N(Bi)_2 \longrightarrow (Bi)_2NCl + HN(Bi)_2.$$

Neu ist hier die bei den früher untersuchten Spaltungen der Tetraarylhydrazine nicht beachtete Isomerisation des Chloramins zum kernchlorierten Amin. Sie bringt eine erwünschte Bestätigung für die von Wieland[10]) vorgebrachte Auffassung des merkwürdigen Reaktionsmechanismus, der zu den kernchlorierten Phenazinkörpern führt. Bei der gleichartig verlaufenden Chlorwasserstoffspaltung des Tetratolylhydrazins war von Wieland[11]) angenommen worden, dafs das durch Umlagerung zuerst entstehende Chlorditolylamin durch überschüssiges N-Chloramin zum dichlorierten Phenazin oxydiert werde. Durch die Isolierung des chlorierten Dibiphenylamins ist der Beweis erbracht, dafs solche Körper wirklich bei der Reaktion auftreten. Der Reaktionsverlauf wäre demnach im vorliegenden Falle der folgende:

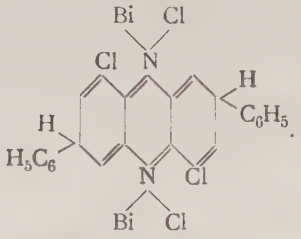


Dichlor-biphenoperazin

10) und 11) B. 41, 3481.

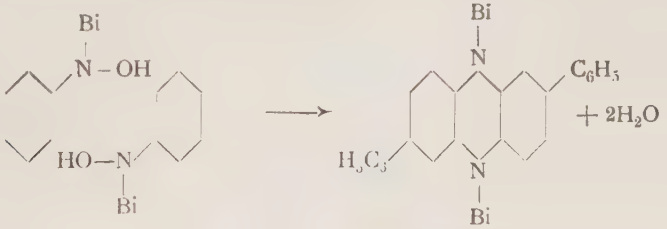
12) Bi bedeutet Biphenylrest.

Das violette Chlorhydrat des vorstehenden Dichlorbiphenoperazins, das bei dieser Reaktion auftritt, hat die für die Perazoniumsalze sichergestellte Konstitution:



Durch Alkali oder Ammoniak geht es in das gelbe Perazin über, das mit ätherischer Salzsäure wieder das violette Salz liefert.

Durch energische Reduktion kann das Chlor durch Wasserstoff ersetzt werden, genau wie bei dem von Wieland[13]) aufgefundenen Dichlorditolyldihydrotolazin. Das chlorfreie Biphenoperazin, das ich so erhielt, war identisch mit einem Körper, den ich in den Mutterlaugen von der Oxydation des Dibiphenylamins nach längerem Stehen vorfand. Für seine Entstehung könnte man die Annahme machen, dafs die Phenazinkondensation aus dem Dibiphenylhydroxylamin hervorgegangen sei



Biphenoperazin

und dafs neben diesem Vorgang das Hydrazin im Sinne der folgenden Gleichung entstehe:

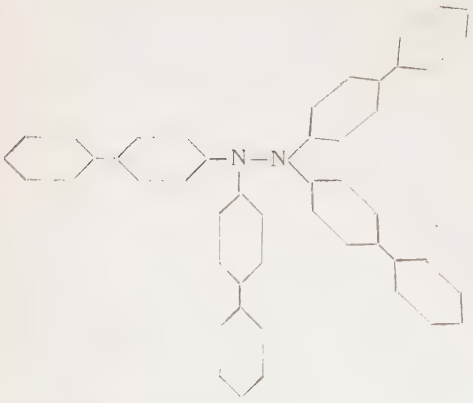
$$(Bi)_2N.OH \qquad HN(Bi)_2 \longrightarrow (Bi)_2N{-}N(Bi)_2 + H_2O.$$

Diese Hypothese verliert jedoch an Boden, seitdem von Wieland und A. Roseeu[14]) das Diphenylhydroxylamin entdeckt worden ist. Dieser Körper kondensiert sich nicht, wie seither angenommen worden ist, mit Diphenylamin zu Tetraphenylhydrazin.

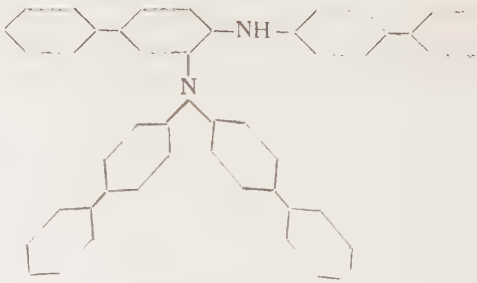
13) B. 41, 3489.
14) B. 45, 494.

Die Bildung der Hydrazine durch Oxydation der sekundären Amine geht also direkt über die Diarylstickstoffe, die sich unter den herrschenden Bedingungen zu den Hydrazinen polymerisieren, zum Teil aber auch die typische Radikaländerung erfahren, die zum Azin führt. Das Phenazinprodukt ist also hier sekundär aus dem Tetrabiphenylhydrazin hervorgegangen, und zwar auf Grund der auch bei gewöhnlicher Temperatur wohl in ganz geringem Umfang stattfindenden Dissoziation zu Dibiphenylstickstoff. Aus seiner weiteren Umwandlung sind Biphenoperazin und Dibiphenylamin zu erwarten. Diese Art der Entstehung des gelben Phenazinkörpers wird dadurch zur Sicherheit, dafs auch aus einer Acetonlösung von reinem Tetrabiphenylhydrazin nach dreimonatlichem Stehen im Dunkeln in gut verschlossenem Gefäfs Biphenoperazin erhalten werden konnte. Auch dieses Perazin gibt mit Salzsäure ein prächtig violettes Chlorhydrat. Nach Privatmitteilung haben Wieland und Lecher die letzteren Untersuchungen in gröfserem Umfange angestellt und aus dem Tetraphenyl- bzw. Tetratolylhydrazin in Benzol oder Chloroform nach mehrmonatlichem Stehen unter gutem Verschluſs in guter Ausbeute neben den entsprechenden sekundären Aminen die Azine erhalten.[15])

Den bisher angeführten Produkten der Säurespaltung des Tetrabiphenylhydrazins reiht sich als viertes noch ein stabiles Isomeres vom Tetrabiphenylhydrazin an, das wahrscheinlich aus einer Semidinumlagerung hervorgegangen ist und als o-Biphenylaminotribiphenylamin anzusprechen ist.



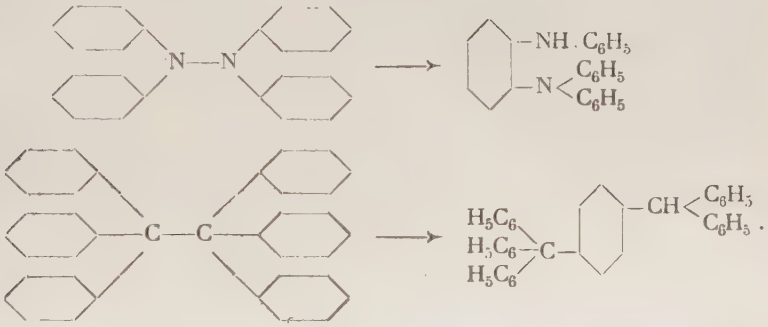
Hydrazin



Isomeres Hydrazin

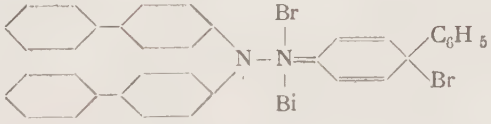
15) Siehe jetzt Annalen 392, S. 156 ff.

Dieser Körper ist ein Analogon zu dem bei der Spaltung von Tetraphenylhydrazin mit kochendem Toluol von Wieland und Lecher erhaltenen o-Anilinotriphenylamin. Auch hier kann man annehmen, dafs diese isomere Base auf Grund einer Semidinumlagerung aus dem nicht dissoziierten Tetraphenylhydrazin intramolekular hervorgegangen ist. Auch diese Umwandlung findet ihre Parallele beim Hexaphenyläthan in dessen Isomerisation zum Benzhydryltetraphenylmethan von Ullmann und Borsum, dessen Konstitution Tschitschibabin[16]) aufklärte, mit dem einzigen Unterschied, dafs hier die abgestofsene Hälfte in die p-Stellung geht. Diese ist im vorliegenden Fall besetzt.



Wir werden später sehen, dafs in der Naphtalinreihe die analoge Base durch direkte Polymerisation von Dinaphtylstickstoff entsteht.

Bei der Einwirkung von Brom auf Tetrabiphenylhydrazin, die über ein dunkelgrünes unbeständiges Additionsprodukt, wahrscheinlich von folgender Konstitution



zur glatten Spaltung in Dibiphenylamin und Dibromdibiphenylamin

$$(Bi)_2NH + HN\begin{matrix} C_6H_2Br_2 \cdot C_6H_5 \\ C_6H_4 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

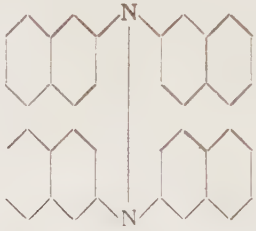
16) B. 37, 4709.

führt, vollzieht sich eine im gleichen Sinne verlaufende Reaktion wie beim Tetratolylhydrazin.

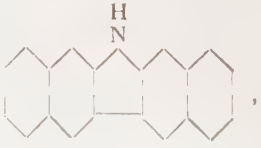
Die Untersuchungen in der Diphenylreihe, zum leicht dissoziierenden zweiwertigen Stickstoff zu gelangen, gaben also nicht das gewünschte Resultat, denn die Molekulargewichtsbestimmungen von Tetrabiphenylhydrazin in Benzol, sowohl nach dem kryoskopischen als auch nach dem ebullioskopischen Verfahren, lieferten Werte, die keine Dissoziation zu erkennen gaben. Ich setzte nun meine Versuche in der

Naphtalinreihe

fort. Das schon längst bekannte ββ-Dinaphtylamin[17]) wurde mit Chamäleon in Acetonlösung oxydiert; dabei bekam ich einen schönen farblosen Körper, der zwar die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften des erwarteten Hydrazins

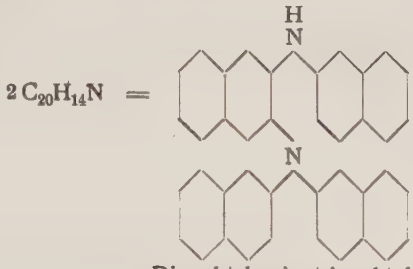


besafs; er gab nicht die charakteristischen Färbungen der Hydrazine und zeigte eine aufserordentliche Beständigkeit. So hätte diese Verbindung, wenn sie wirklich das Hydrazin gewesen wäre, beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig an der Stickstoff-Stickstoffbindung zum sekundären Amin reduziert werden müssen, die angestellte Untersuchung ergab jedoch, dafs der Körper vollkommen intakt geblieben war. Man hätte nun denken können, dafs die Oxydation so vor sich gegangen wäre, dafs ein Dinaphtylcarbazol entstanden sei von untenstehender Konstitution



17) B. 13, 1300; 14, 2344; 18, 1585.

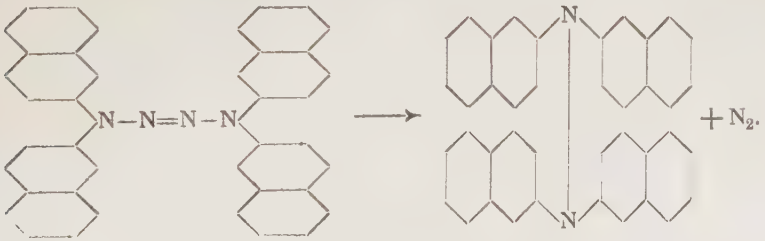
jedoch zeigte der neu aufgefundene Körper nicht die Eigenschaften der schon früher dargestellten Carbazole [18]) und auch einen anderen Schmelzpunkt, zudem hatte er nach den Analysen zwei Wasserstoffatome mehr. Da die Verbindung basische Natur besitzt, so hat man es in ihr aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Semidin-Isomeren des Tetranaphtylhydrazins zu tun, zu dem sich zwei Moleküle des bei der Oxydation primär entstehenden Dinaphtylstickstoffs zusammengelegt haben:



o-Dinaphtylaminotrinaphtylamin.

Die gleiche Verbindung erhielt ich auch nach Art der Diacetbernsteinsäureestersynthese aus dem Natriumsalz des ββ-Dinaphtylamins neben einem dijodierten Dinaphtylamin.

Da die Oxydation des ββ-Dinaphtylamins nicht zum Hydrazin führte, wurde das noch nicht bekannte Tetrazen der β-Naphtalinreihe aufgebaut, in der Absicht, es durch Erwärmen in Stickstoff und β-Tetranaphtylhydrazin zu spalten.



In der Tat ließs sich der Azostickstoff glatt herausnehmen, aber als Vereinigungsprodukt der beiden Dinaphtylstickstoff-Radikale wurde nicht das Hydrazin, sondern die gleiche Semidinbase wie oben aufgefunden.

---

18) B. 15, 2173; 18, 3259; 19, 2242.

Nach den früheren Darlegungen haben Wieland und Lecher Stickoxyd und Diphenylstickstoff direkt zu Diphenylnitrosamin vereinigen und zeigen können, dafs auch die Nitrosamine bei gesteigerter Temperatur wieder umgekehrt in ihre Komponenten dissoziieren:

Die untersuchten aromatischen Nitrosamine spalten bei Temperaturen von ungefähr 130° fast quantitativ Stickoxyd ab. Neben dem Diarylamin entstand vermutlich Azin, das aber nicht ganz scharf nachgewiesen werden konnte. Die Übertragung dieser Reaktion ebenso auf das β-Dinaphtylnitrosamin zeigte, dafs hier die Stickoxydabspaltung sehr rasch erfolgt. Einige Gramme des Nitrosamins gaben in siedendem Xylol im Verlauf von einer Stunde ihr Stickoxyd quantitativ ab. Dabei bildete sich, im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Reaktionen dieser Art, keine Spur von Dinaphtylamin und auch kein Phenazin. Es konnte also keine Disproportionierung im oben geschilderten Sinne vor sich gegangen sein. Vielmehr wurde als einziges Reaktionsprodukt in reichlicher Menge die dem Tetranaphtylhydrazin isomere Base gewonnen, der wir schon begegnet sind. Also auch hier treffen wir das stabile Polymerisationsprodukt vom Dinaphtylstickstoff an.

Es ergab sich also die interessante Tatsache, dafs man zu ein- und derselben Base auf dreierlei Art kommen kann, einmal durch direkte Oxydation des ββ-Dinaphtylamins, dann durch Spaltung von dessen Tetrazen und schliefslich durch Verkochen des β-Dinaphtylnitrosamins. Ihre Bildung ist somit ganz unzweideutig auf die Präexistenz des freien Radikals zurückgeführt.

Das α,α-Dinaphtylamin wies sich allen angewandten Oxydationsmitteln gegenüber unzugänglich, man erhielt stets neben viel zerstörter Substanz das Ausgangsmaterial zurück.

Aus der Untersuchung über Tetraanisyltetrazen durch Wieland[19]) ging hervor, dafs das durch Stickstoffspaltung zu erwartende Tetraanisylhydrazin[20]) äufserst unbeständig sei. Es war weder durch

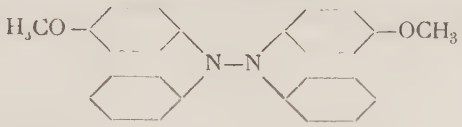
19) B. 41, 3183; 41, 3499.

20) Vor kurzem hat Wieland in Gemeinschaft mit Lecher das aufserordentlich reaktionsfähige Hydrazin durch Oxydation des p-Dianisylamins mit Bleidioxyd erhalten; siehe jetzt B. 45, 2601.

Oxydation von p-Dianisylamin[21]) noch bei der erwähnten Reaktion zu fassen, offenbar wegen seiner grofsen Neigung, in das veränderliche Radikal des Dianisylstickstoffs zu dissoziieren, das sich dann in der bekannten Weise weiter umsetzte. Da demnach die Substitution durch Methoxyl eine dem Plane der vorliegenden Untersuchung günstige Wirkung auszuüben schien, wurde das

symmetrische Dianisyldiphenylhydrazin

oder p-Dimethoxytetraphenylhydrazin von nachfolgender Konstitution

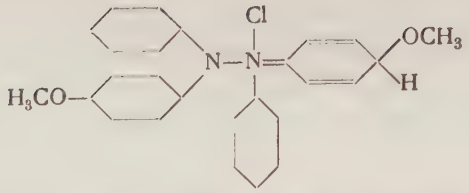


dargestellt durch Oxydation von p-methoxyliertem Diphenylamin. Hier liegen die Verhältnisse in der Tat so, dafs durch Substitution zweier Benzolkerne in p-Stellung durch Methoxyl eine merkliche Lockerung der Stickstoffbindung gegenüber dem Tetraphenylhydrazin herbeigeführt wird. Es äufsert sich in der raschen Veränderung der kochenden Benzollösung. Indessen ist der Dissoziationsgrad kein solcher, als dafs es möglich gewesen wäre, der Erscheinung mit anderen Mitteln, als bei der einfachen Verbindung beizukommen. So gelingt es z. B. nicht, die heifse tiefgelbe Benzollösung, die ohne Zweifel den Phenylanisylstickstoff enthält, durch rasches Abkühlen in der Farbe aufzuhellen. Die weitere Zersetzung, bei der auch farbige Produkte entstehen, geht bei 80° so rasch vor sich, dafs die sicher erfolgende Depolymerisation zum farblosen Hydrazin optisch nicht erkannt werden kann. Immerhin ergibt sich aus dem Verhalten der Reihe Tetrabiphenyl-Tetraphenyl- und Dianisyldiphenyl-hydrazin die bemerkenswerte Folgerung, dafs Substitution der Benzolkerne mit negativen Gruppen (Phenyl) die Dissoziationstendenz abschwächt, während sie hingegen durch positive (Methoxyl) gesteigert wird. Dadurch erhält man eine nicht unwichtige Unterlage für die weiteren Untersuchungen der Tetraarylhydrazine.

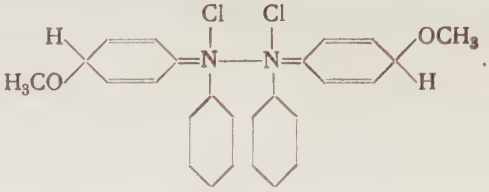
Bei der Spaltung des neuen Hydrazins mit Chlorwasserstoffsäure, bei der im ersten Augenblick ein blauviolettes Salz von wahrscheinlich folgender Konstitution entsteht

---

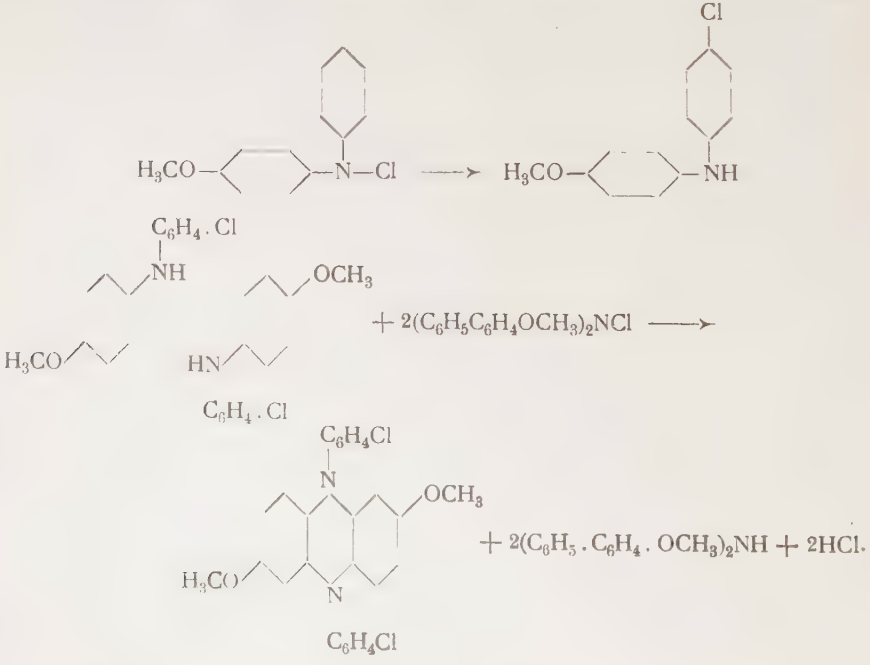
21) B. 41, 3495.



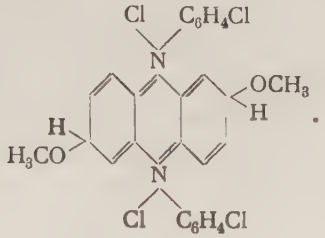
läfst sich am Farbenumschlag nach grün das Auftreten einer zweiten Salzreihe erkennen, der nach allen unseren Kenntnissen das folgende Formelbild zukommen dürfte



Die nach dem Zerfall dieser intermediären Salze aufgearbeitete Lösung zeigt, dafs analog der Chlorwasserstoffspaltung des Tetrabiphenylhydrazins neben dem sekundären Amin ein dichloriertes Perazin und ein im Kern chloriertes p-Methoxydiphenylamin entstand, ein Vorgang, den man durch nachstehende Formulierung ausdrücken kann:



Das rotviolette Chlorhydrat des dichlorierten Perazins hat die Konstitution der Perazoniumsalze



Das Dianisyldiphenyldichlordihydroperazin ist ein gelber Körper, der mit Eisessig beim Erwärmen über verschiedene Zwischenstufen die prächtig blaue Farbe eines Azoniumacetates gibt. Hierbei ist die Tatsache auffallend, dafs das chlorierte Azin mit einer so schwachen Säure, wie Essigsäure, in das Azoniumsalz übergehen kann, während die seither bekannten dichlorierten Azine, das der p-Tolylreihe und das von mir entdeckte Biphenylderivat dazu nicht imstande sind. Man mufs daher annehmen, dafs die Chloratome nicht im Phenazinring stehen und dafs somit die nach v. Baeyers Untersuchungen an sich stark positiven Methoxylgruppen dem Molekül die Fähigkeit zur Salzbildung erhalten haben.

Durch Spaltung des symmetrischen Dianisyldiphenylhydrazins mit Eisessig konnte ich den qualitativen Nachweis erbringen, dafs durch Behandeln des Hydrazins mit dieser Säure in der Wärme das Perazin entstanden war. Die Einwirkung dieser organischen Säure auf das eben genannte Hydrazin verläuft besonders auffallend. In der Kälte schon zeigt es eine schwache Rosafärbung, die bei ganz gelindem Erwärmen dunkler wird und bei anhaltendem Erhitzen auf dem Wasserbade eine tiefdunkelrote Färbung erzeugt. Das sekundäre Amin fällt auf Zusatz von Wasser aus. Das chlorierte Azin ist ein gelber Körper, doch konnte wegen des schwer zugänglichen Ausgangsmaterials und des in nur geringer Menge entstehenden Perazins leider nicht die Untersuchung in gröfseren Mengen angestellt werden.

Da die Versuche in den besprochenen p-substituierten Reihen die Absicht der Untersuchung, der Analogie des zweiwertigen Stickstoffs mit dem dreiwertigen Kohlenstoff auch quantitativ näher zu

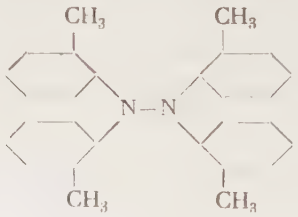
kommen, noch nicht erschöpft hatte, so unternahm ich den Übergang in die Gruppe der

o-substituierten Tetraarylhydrazine.

Durch Oxydation des o,o-Ditolylamins war es mir nach vieler Mühe möglich, ein o-substituiertes, wenn auch leider nicht kristallisiertes Hydrazin darzustellen, das an der Stickstoff-Stickstoffbindung eine solch aufserordentliche Labilität zeigt, dafs es mit spielender Leichtigkeit gelingt, die Dissoziation am Stickstoff in Ditolylstickstoff zu zeigen.

Nach den Färbungen, die bei der Dissoziation der Tetraarylhydrazine durch Kathodenstrahlen auftreten, ist der Diphenylstickstoff grün, während der seiner tetrasubstituierten Derivate gelb ist. Wohl zeigte Wieland, dafs diese Farben bei vorsichtiger, auf ihre Dissoziationstemperatur erhitzten in Lösung befindlichen Hydrazine, flüchtig auftreten, ohne jedoch mit aller wünschenswerten Deutlichkeit diesen Vorgang zu erweisen.

Löst man das farblose o-Tetratolylhydrazin



in Benzol und erwärmt die an und für sich fast ungefärbte Lösung im Wasserbad auf 50–60°, so tritt ein deutlich zu beobachtender Umschlag nach braungrün hin auf; gieſst man diese benzolische, sehr stark gefärbte Lösung sofort in ein in einem Kältegemisch abgekühltes Reagensglas und schüttelt kurz um, so tritt bald wieder die ursprüngliche sehr schwache Färbung unter starker Aufhellung der dunkelbraunen Lösung auf, indem die Dissoziation vollständig wieder zurückgeht. Dieser Vorgang läfst sich mehrmals wiederholen und es unterliegt gar keinem Zweifel, dafs hier zum ersten Male das freie Radikal augenfällig und deutlich in Erscheinung tritt:

$$(Ar)_2N—N(Ar)_2 \rightleftharpoons 2(Ar)_2N.$$

Die Umwandlungsgeschwindigkeit des freien Radikals und seine Neigung zur Disproportionierung ist so grofs, dafs nach längerem Erwärmen die Spaltung nicht mehr reversibel ist, sondern bereits der Zerfall sich vollzogen hat.

Diesem sinnenfälligen Versuch, der das Phänomen des zweiwertigen Stickstoffs in so schöner Weise zeigt, entspricht auch die grofse und rasche Veränderlichkeit der in kalter Lösung befindlichen Verbindung. Schon nach ganz kurzem Stehen ist die Bildung des Tolazins vor sich gegangen. Diese grofse Zersetzlichkeit und die offenbar geringe Kristallisationsgeschwindigkeit, die übrigens auch andere ditertiäre Hydrazine, z. B. Tetrabiphenylhydrazin, zeigen, haben das nähere Studium der interessanten Verbindung aufserordentlich erschwert. Jedoch ist mit ihrer Darstellung und Untersuchung der weiteren Forschung auf dem vorliegenden Gebiete der wichtige Fingerzeig gegeben, dafs die stark dissoziierten Hydrazine in der o-substituierten Reihe zu suchen sind. Und wenn man den überraschenden grofsen Kontrast in der Dissoziationsspannung zwischen para- und ortho-Tetratolylhydrazin ins Auge fafst, so läfst sich voraussehen, dafs die Synthese neuer Kombinationen die Parallele der Stickstoffradikale zu denen des Kohlenstoffs bis zu den letzten Möglichkeiten zu leiten gestatten wird.

Die Wirkung der Kathodenstrahlen auf Tetraarylhydrazine.

Diese wurde in dem von Goldstein konstruierten, höchst zweckmäfsigen Apparat geprüft, den mir freundlicherweise Herr Privatdozent Dr. W. Schlenk überlassen hat und wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Das Vakuum wird hierbei durch die gasbindende Wirkung von Kokosnufskohle geliefert, die durch flüssige Luft gekühlt ist; die zu bestrahlenden Präparate werden in der gleichen Weise gekühlt. Tetraphenylhydrazin und die symmetrischen p-Tolyl- und p-Dianisylhydrazine und Tetrabiphenylhydrazin liefsen die Röhre in prächtig blauer Phosphoreszenz erstrahlen, die zu Anfang manchmal in einzelnen Büscheln aus der festen Substanz emporstieg, eine Erscheinung, die besonders schön beim Tetrabiphenylhydrazin zu beobachten war; beim Unterbrechen des Kathodenlichtes sieht man ebenso für einen kurzen

Augenblick starkes gelbes Aufleuchten bei der letzteren Verbindung. Dabei färben sich die drei zuerst aufgeführten Substanzen schon nach wenigen Sekunden grün; nach einer halben Minute ist die Farbe sehr intensiv. Sie verschwindet in wenigen Minuten nach dem Ausschalten der Bestrahlung wieder ganz und gar, die Hydrazine sind im Aussehen und im Schmelzpunkt vollständig unverändert. p-Tetrabiphenylhydrazin und p-Tetratolylhydrazin färben sich, ebenfalls reversibel, dunkel gelb.

Experimenteller Teil.

I. Über Tetrabiphenylhydrazin.

p-Nitrobiphenyl.

50 g Diphenyl werden in 50 g Eisessig in der Wärme gelöst, auf 60^0 abgekühlt und aus einem Tropftrichter ein Gemisch von 100 g Eisessig und 100 g rauchender Salpetersäure langsam unter Umschütteln zutropfen lassen. Man prüft durch ein eingestelltes Thermometer ständig die Temperatur, die nicht über 80^0 steigen soll. Nachdem die Nitrierung vollendet ist, läfst man — am besten über Nacht — zur Kristallisation stehen. Die gelben Nadeln werden abgesaugt und abgepreſst. Nachdem dies so gut wie möglich geschehen ist, wechselt man die Saugflasche und wäscht die Kristalle mit Alkohol nach. Das erste Filtrat wird mit Wasser versetzt so lange, bis nichts mehr ausfällt; man läfst über Nacht absitzen und saugt dann gründlich das rote Öl — das o-Nitrobiphenyl — vom festwerdenden p-Nitrobiphenyl ab und wäscht ebenfalls schliefslich mit Sprit nach. Aus 300 g Diphenyl erhielt ich durchschnittlich 182 g an p-Verbindung im ganzen.

p-Amidobiphenyl.

In einem etwa 700 ccm enthaltenden Rundkolben, der auf einem Babotrichter steht und durch dessen Stopfen man einen Thiele-Aufsatz und einen gröfseren Tropftrichter gehen läfst, gibt man 25 g p-Nitrobiphenyl, gelöst in der Hitze in 225 ccm Alkohol. Nach Zugabe von 80 g Zinn läfst man zu der heifsen Lösung in drei Por-

tionen je 25 ccm konzentrierte Salzsäure ziemlich schnell zufliefsen. Man nimmt gleich am Anfang, wenn starkes Schäumen eintritt, die Flamme weg und überläfst die Reaktion sich selbst. Man tut gut daran, einen recht langen, gut wirkenden Kühler zu verwenden. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, gibt man endlich noch einmal 20 ccm obiger Salzsäure hinzu und erhitzt bis zur vollkommenen Lösung. Die noch heifse Lösung giefst man unter gutem Rühren in dünnem Strahl in einen Überschufs der berechneten Menge Natronlauge und läfst über Nacht absitzen. Alsdann hebert man die überstehende Flüssigkeit ab und ätherт die Base unter Filtration aus, verdunstet den Äther vollkommen, giefst heifs aus und läfst kristallisieren. Aus 100 g Nitrobiphenyl erhielt ich ca. 70 g Base.[22])

Der Versuch, Diphenylamin in Amidobiphenyl durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Einschlufsrohr bei Temperaturen bis 250° umzulagern, hatte keinen Erfolg.

p-Dibiphenylamin.

In molekularen Mengen werden 21,6 g p-Jodbiphenyl,[23]) 16,3 g p-Acetylamidobiphenyl,[24]) beide gut getrocknet, 5,3 g frisch ausgeglühtes Kaliumkarbonat, 0,5 g Kupferbronze (Naturkupfer C), etwas Jod und Jodkalium in 160 ccm Nitrobenzol 24 Stunden lang unter Rückfluls gekocht. Dann wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf vollkommen abgetrieben, sofort ausgegossen und der bald kristallinisch erstarrende Rückstand nach dem Erkalten abfiltriert, getrocknet und durch Auskochen mit Benzol vom Anorganischen getrennt. Aus der eingeengten Benzollösung kristallisiert die Acetylverbindung des Dibiphenylamins in genügend reinem Zustand aus. Sie wird mit kaltem Benzol nachgewaschen. Aus diesem Filtrat kristallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels noch ein Teil des Acetylkörpers aus. Die aus mehreren Ansätzen erhaltene fein gepulverte Substanz

22) Siehe auch Ann. der Chem. 368, 303.
23) Siehe vorher bei 22.
24) Ann. der Chem. 209, 344.

wurde zu je 25 g mit alkoholischer Kalilauge verseift und zwar durch Eintragen in die Lösung von 30 g Stangenkali in 150 ccm Äthylalkohol. Da die Acetylverbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist, mufs man durch häufiges Umschütteln für möglichst innige Berührung sorgen. Nach zweistündigem Kochen unter Rückfluſs ist die Verseifung beendet; das ebenfalls sehr schwer lösliche Amin findet sich in blättrigen Kristallen in der Lösung. Ausbeute 15—18 g. Zur Reinigung wird aus siedendem Benzol umkristallisiert. Schöne, perlmutterglänzende Blätter, denen aber stets eine geringe bräunlich-gelbe Farbe anhaftet; bei den Spaltungen des Tetrabiphenylhydrazins habe ich dagegen das Dibiphenylamin vollkommen farblos erhalten. Schmelzpunkt 209°. Die Löslichkeit ist sehr gering in Alkohol, Eisessig und auch in Äther, gröfser in den aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aceton, namentlich in der Wärme, bedeutend in Chloroform.

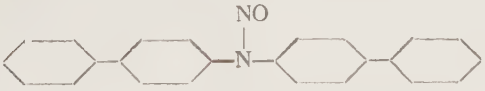
0,1408 g Subst. gaben 0,4639 g CO_2 und 0,0770 g H_2O.
0,1274 g Subst. gaben 5,0 ccm Stickgas bei 16° und 715 mm Druck.

Für $C_{24}H_{19}N$:

Ber.:	C 89,72%	H 5,92%	N 4,36%.
Gef.:	C 89,86%	H 6,12%	N 4,35%.

p-Dibiphenylamin gibt nicht, wie Diphenylamin, mit ätherischer Salzsäure die sofortige Fällung des Chlorhydrats; erst nach einigem Stehen oder beim Reiben kristallisiert das Salz in langen Prismen aus. Die farblose Lösung des sekundären Amins in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Nitrit braunrot, beim Stehen grün.

Bidiphenylnitrosamin.



Das Nitrosamin ist bei der geringen Löslichkeit der Base in den dazu geeigneten Lösungsmitteln unbequem darzustellen. Man kühlt die heifsgesättigte Eisessiglösung rasch ab und setzt noch in der Wärme, ehe die Base auskristallisiert, etwa die doppelte Menge einer eiskalten Natriumnitritlösung (1:3) unter Umschütteln zu. Bald fällt das Nitrosamin aus und wird durch Wasserzusatz vollkommen

ausgefällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus Benzol unter Zusatz von absolutem Alkohol gelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 172°.

Die Substanz mufste vor der Verbrennung längere Zeit bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Sie spaltet, wie andere Nitrosamine, z. B. Diphenylnitrosamin, p-Ditolylnitrosamin, p-Dianisylnitrosamin, beim Erhitzen ebenfalls Stickoxyd ab, und zwar gaben 0,3386 g in Eisessig nach 25 Minuten 22 ccm = 94 Prozent der Theorie; im Rückstande kristallisierte viel Dibiphenylamin aus und in Lösung befand sich ein Körper, der nicht näher untersucht wurde, aber wahrscheinlich das Perazin war.

0,1437 g des Nitrosamins gaben 10,4 ccm Stickgas bei 21° und 717 mm Druck.

Für $C_{24}H_{28}ON_2$:

Ber.: N 8,00% Gef.: N 7,91%.

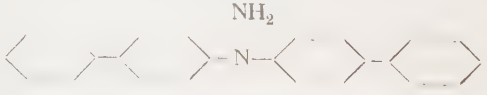
Das Nitrosamin gibt die Liebermannsche Reaktion.

Asymmetrisches Dibiphenylhydrazin.

1 g reines Dibiphenylnitrosamin vom Schmelzpunkt 172° wird mit Eisessig übergossen, mit wenig Zinkstaub versetzt und verrieben. Man läfst die Temperatur nicht über 28° steigen. Von Zeit zu Zeit gibt man etwas Zinkstaub — im ganzen ca. 5 g — und etwas Eisessig zu. Sobald das gelbe Nitrosamin total verrieben ist, saugt man ab, wäscht zuerst mit etwas kaltem Eisessig, dann mit Alkohol, schliefslich, um das Zinkacetat in Lösung zu bringen, mit Wasser und dann wieder mit Alkohol. Den Zinkstaub kocht man unter Rückflufs wiederholt mit Benzol aus. Die Lösung fluoresziert schwach. Ausbeute im ganzen 0,9 g. Schmelzpunkt u. Z. 218°.

Nochmals aus Chloroform umkristallisiert, in dem es leichter löslich ist wie in Benzol und aus dem es besonders schön in glänzenden, farblosen Blättchen herauskommt, zeigt es den Schmelzpunkt 220—221° u. Zers.

Das asymmetrische Hydrazin



ist löslich in den Kohlenwasserstoffen, in Eisessig in der Wärme, in Chloroform, sehr schwer in Äther, kaum löslich in Alkohol und Gasolin.

In Benzol gelöst, läfst das Hydrazin mit ätherischer Salzsäure versetzt, das schöne farblose Chlorhydrat fallen.

Das Hydrazin wird mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelgrün, auf Zusatz von Nitrit keine Farbänderung.

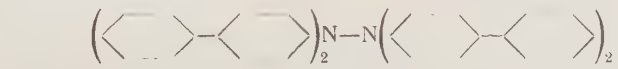
0,1401 g Subst. gaben 10,62 ccm Stickgas bei 21° und 713 mm Druck.

Für $C_{24}H_{20}N_2$:

Ber.: N 8,33%. Gef.: N 8,23%.

Das vorstehende Hydrazin wurde dargestellt, um von ihm aus durch Oxydation mit Eisenchlorid zum Tetrazen und von hier durch Spaltung des letzteren zum Tetrabiphenylhydrazin zu gelangen; die weiteren Versuche wurden jedoch aufgegeben, da die Darstellung des Hydrazins auf direktem Wege gelang. Dafs das Tetrazen auf dem Wege der Oxydation mit Eisenchlorid zu erhalten ist, wurde qualitativ festgestellt.

Tetrabiphenylhydrazin.



20 g Dibiphenylamin werden in der Wärme in so viel reinem[25]) Aceton gelöst, dafs beim Abkühlen keine Kristallisation erfolgt (etwa 750 ccm). Man kühlt nun auf etwa 5—10° ab und setzt hierauf die berechnete Menge (3,4 g) feinst gepulverten Kaliumpermanganats portionenweise unter kräftigem Schütteln zu; die Temperatur wird auf etwa 10° gehalten. Nachdem alles Permanganat verbraucht ist, bringt man noch mit der Hälfte (1,64 g) der angegebenen Menge einige Stunden mit den von Anfang an zugegebenen Glasperlen auf die Schüttelmaschine. Die Chamäleonfarbe bleibt jetzt bestehen ev. gibt man nochmals 1,64 g Kaliumpermanganat zu und schüttelt über Nacht; man bringt den Überschufs an Chamäleon durch einige Tropfen Formalinlösung zum Verschwinden, saugt vom Braunstein

25) Das käufliche Aceton wurde zur Reinigung erst zwei Stunden auf dem Dampfbad am Rückflufskühler mit einem Überschufs an Chamäleon gekocht, dann abdestilliert und im Dunkeln aufbewahrt.

ab und destilliert auf dem Dampfbad das Aceton aus der gelbroten Lösung fast vollständig weg; das letzte Viertel mufs im Vakuum entfernt werden. Der zurückgebliebene Sirup wird in möglichst wenig Äther aufgenommen, vom Ungelösten filtriert man ab und erhält dann beim Verdunsten der Ätherlösung in offener Schale an säurefreier Luft das Hydrazin meist kristallisiert, bisweilen aber auch noch als Harz. Zur Reinigung löst man in sehr wenig Benzol und versetzt mit so viel absolutem Alkohol, dafs eben keine Trübung auftritt. Beim Stehen kristallisiert dann das Hydrazin in zusammenhängenden, noch bräunlichen Krusten aus, die ihre Farbe erst durch häufige Wiederholung dieser Prozedur verlieren. Durch Zufügen von mehr Alkohol zur Mutterlauge, schliefslich auch durch Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum, läfst sich die Ausbeute steigern. Man erhält im ganzen 16 g kristallisierte Substanz = 80 Prozent der Theorie. Die Kristallisationsgeschwindigkeit des Hydrazins ist äufserst gering (auch nach dem Impfen), worauf bei der Darstellung zu achten ist. Der Schmelzpunkt des reinen Präparats liegt bei 165°.

0,2067 g Substanz gaben 0,6842 g CO_2 und 0,1044 g H_2O.

0,2483 g Substanz gaben 10,0 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

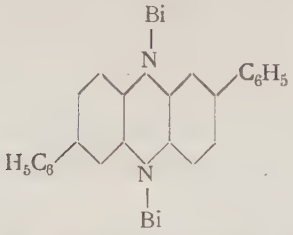
Für $C_{48}H_{36}N_2$:

Ber.:	C 90,00%	H 5,63%	N 4,38%.
Gef.:	C 90,27%	H 5,65%	N 4,41%.

Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Alkohol und Eisessig. Durch Eisessig wird das Tetrabiphenylhydrazin leicht verändert; man hat in der intensiv violetten Färbung des Perazoniumacetates, die beim Erwärmen damit auftritt, einen sehr empfindlichen Nachweis für das Hydrazin. Beim Erwärmen der Xylollösung tritt anfangs eine rein gelbe, rasch nach braun hin umschlagende Färbung auf, die dem Dibiphenylstickstoff nach dem früher Dargelegten zukommen dürfte. Indessen ist die Neigung zur Dissoziation hier, wie schon erwähnt, geringer als beim Tetraphenylhydrazin, wie vergleichende Versuche in siedendem Toluol dartaten. Während dort schon nach dreifsig Minuten kein Tetraphenylhydrazin mehr nachzuweisen ist, ist es hier noch nach einstündigem Kochen vorhanden, was an den Reaktionen mit Eisessig und mit Chlorwasserstoff erkannt wurde. Immerhin tritt auch hier die Spaltung ziemlich rasch in Erscheinung; man kann sie an dem

typischen Umwandlungsprodukt des Diarylstickstoffs, am Auftreten des Diarylamins erkennen, das, hier schwerer löslich als das Hydrazin, nach kurzem Kochen einer Xylollösung von letzterem, beim Erkalten sofort auskristallisiert.

Biphenoperazin.



Dieses Azin, das zu erwartende zweite Spaltungsstück, entsteht unter diesen Bedingungen der Spaltung nicht. Ich fand diese Substanz in einer Mutterlauge von der Darstellung des Hydrazins vor, die während der Sommerferien im Schrank gestanden hatte, als dunkelgelbe Kristallisation die Gefäfswand bedeckend. Aus heifsem Xylol wurde sie in schönen Nädelchen von sehr geringer Löslichkeit erhalten. Der Schmelzpunkt liegt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 325—330°.

0,0649 g Subst. gaben 0,2160 g CO_2 und 0,0334 g H_2O.

Für $C_{48}H_{34}N_2$:

Ber.:	C 90,28%	H 5,33%.
Gef.:	C 90,77%	H 5,76%.

Beim Stehen der Lösung mit ätherischer Salzsäure kristallisiert das violette Chlorhydrat in breiten Nadeln aus; dagegen wird beim Erhitzen mit Eisessig kein Perazoniumsalz gebildet. Das Perazin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prächtig violetter Farbe, die mit der Zeit schmutzigbraun wird. Verdünnt man die violette schwefelsaure Lösung mit Wasser, so wird das violette Phenazoniumsulfat ausgeschieden.

Die Spaltung des Tetrabiphenylhydrazins durch Chlorwasserstoff.

Gibt man zu der mit etwas Gasolin oder Chloroform versetzten Lösung des Hydrazins in Benzol unter starker Kühlung ätherische

Salzsäure, so tritt so gut wie gar keine Färbung auf; der Umlagerungsprozefs, der die Salzbildung ermöglicht, tritt demnach bei tiefer Temperatur nur langsam ein. Dagegen fällt bei etwa 10^0 das grüne Chlorhydrat sofort in Flocken aus. Um nachzuweisen, dafs dieses primäre, sehr empfindliche Salz von nicht gespaltenem Hydrazin abstammt und um gleichzeitig die Menge des aufgenommenen Chlorwasserstoffs zu bestimmen, wurden 3 g vom Hydrazin in 20 ccm Benzol gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm einer etwa 8proz. ätherischen Salzsäure ziemlich rasch zugetropft. Das grüne Chlorhydrat fällt erst flockig aus und setzt sich dann schmierig am Boden ab. Das Verhältnis Hydrazin zu Chlorwasserstoff wurde nun in der Weise bestimmt, dafs die überstehende Lösung so rasch wie möglich abgegossen, der Bodenkörper zweimal mit Benzol-Äther gewaschen und dann mit einer Lösung von Natrium in Alkohol verrieben wurde; die letzten Operationen geschahen unter Kühlung. Schliefslich wurde mit Äther und Wasser durchgeschüttelt und so die Abtrennung vom regenerierten Hydrazin bewirkt. Die wässerige Lösung gab 0,1400 g AgCl, der Äther enthielt nach dem Abdampfen und Trocknen im Vakuum 0,3895 g organische Substanz, die beim Behandeln mit Benzol-Alkohol kristallisierte, alle Eigenschaften des Tetrabiphenylhydrazins besafs und nach wiederholter Kristallisation bei 161^0 schmolz.

Bei der Zersetzlichkeit des grünen Chlorhydrats und bei den Mängeln der Methode war ein scharfes Resultat nicht zu erwarten. Immerhin zeigt das Verhältnis zwischen gefundenem Chlorwasserstoff und Tetrabiphenylhydrazin, dafs zwei Moleküle Salzsäure angelagert sind. Für 0,3895 g gefunden 0,037 HCl, berechnet 0,044 g.

Für die Ausführung der vollständigen Spaltung wurde das Hydrazin in Portionen von 5 g, gelöst in 25 g Benzol, unter gelinder Kühlung ziemlich rasch mit 30 ccm 15proz. ätherischer Salzsäure versetzt. Nach wenigen Stunden findet man die dunkelgrüne Fällung des Chlorhydrats vollkommen umgewandelt in glänzende, violette Kristallaggregate. Man saugt ab und behandelt Rückstand und Filtrat getrennt. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus salzsaurem Dibiphenylamin und aus dem violetten Chlorid des Dichlorbiphenoperazoniums; daneben findet sich das Isomere vom Tetrabiphenylhydrazin und Chlordibiphenylamin. Zuerst wird die Isolierung des Phenazinkörpers besprochen. Die violetten Kristalle geben beim Auskochen mit Alkohol das farbige Salz ab. Die rotviolette Lösung wird mit wenig Ammoniak oder alkoholischem Kali versetzt, bis die

Farbe in orange umschlägt und das gelbe Dichlorphenazin sich ausscheidet. Man filtriert es ab, wäscht mit Alkohol und Wasser und kristallisiert aus siedendem Xylol um. Gelbe Nädelchen von hellerer Farbe als die des chlorfreien Perazins verändern sich im Schmelzpunktsröhrchen bei 380° noch nicht sichtlich. Die Lösung in Xylol zeigt schwache grünliche Fluoreszenz.

0,0641 g Subst. gaben 0,0261 g AgCl.

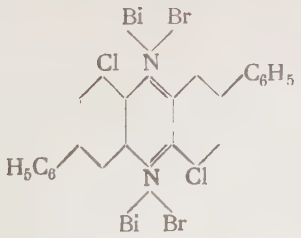
Für $C_{48}H_{32}Cl_2N_2$:

Ber.: Cl 10,04%. Gef.: Cl 10,03%.

Die Konstitution der chlorhaltigen Verbindung geht mit Sicherheit daraus hervor, dafs sie bei der Reduktion mit Natrium in das oben beschriebene chlorfreie Biphenoperazin übergeht. 0,2 g der reinen Substanz wurden, in 5 ccm Xylol gelöst, unter Zusatz von Amylalkohol acht Stunden lang mit einem Überschufs von Natrium am Rückflufskühler gekocht. Nach Zerstörung des überschüssigen Natriums mit Eis wurden die Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen, hierauf kristallisiert man den mit Alkohol gewaschenen gelben Rückstand aus Xylol um. Die Substanz war jetzt chlorfrei und schmolz, wie die Mischprobe mit einem Kontrollpräparat, bei 325°.

Versetzt man die Xylollösung des Dichlorphenazins mit ätherischer Salzsäure, so erhält man nach einigem Stehen (über Nacht) die prächtigen bronzeglänzenden Kristalle des violetten Chlorhydrats; Wasser mufs hierbei ausgeschlossen werden.

Eine andere Lösung mit Brom versetzt, liefs unter schöner Blaufärbung bald blaugrüne Kristalle entstehen, die unter dem Mikroskop Oberflächenglanz zeigten. Der Körper hat folgende Konstitution:



Das chlorhaltige Phenazin wird beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure schön violett (in der Kälte tritt keine Farbe auf), beim Verdünnen mit Wasser farblos.

Die beiden anderen Körper, die noch bei der Salzsäurespaltung des Tetrabiphenylhydrazins entstehen, sind das schon mehrfach erwähnte Isomere, dem die im theoretischen Teil angegebene Konstitution eines o-Biphenylaminotribiphenylamins zukommt und o-Chlordibiphenylamin. Ihre Reindarstellung bildete eine höchst umständliche und zeitraubende Aufgabe und verschlang eine Menge des schwer zugänglichen und wertvollen Ausgangsmaterials. Man gewinnt die erste der beiden Verbindungen am besten aus der ersten Mutterlauge von der Chlorwasserstoffspaltung, die mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft einen kristallinischen Rückstand gibt. Zur Entfernung des chlorierten Amins wird dieser Rückstand von mehreren Spaltungen mit kaltem Aceton behandelt. Das Unlösliche besteht aus der in Frage kommenden Verbindung, vermischt mit viel Dibiphenylamin, das sich als schwer abtrennbarer Gemengteil in allen Phasen der Operation vorfindet. Zur Trennung kann man die gröfsere Löslichkeit des Dibiphenylamins in warmem Benzol benützen. Das schwerer Lösliche liefert schliefslich, aus heifsem Xylol umkristallisiert, farblose und chlorfreie filzige Nadeln der reinen Verbindung. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 275°. Mit Eisenchlorid oder noch deutlicher mit Brom gibt sie eine intensiv grüne Färbung.

0,0966 g Subst. gaben 0,3195 g CO_2 und 0,0491 g H_2O.
0,0648 g Subst. gaben 2,62 ccm N_2 bei 14,5° und 713 mm Druck.

Für $C_{48}H_{36}N_2$:

Ber.:	C 90,00%	H 5,63%	N 4,38%.
Gef.:	C 90,20%	H 5,69%	N 4,49%.

Die Substanz ist in den üblichen Lösungsmitteln meist sehr schwer löslich.

Das o-Chlordibiphenylamin ist der am leichtesten lösliche unter den hier vorkommenden Körpern und findet sich daher in den letzten Mutterlaugen vor; seine Abtrennung und Reindarstellung geschah nach dem Prinzip, dafs alle Laugen eingedampft, die Rückstände in wenig Benzol aufgenommen und durch Zusatz von Alkohol nach und nach von den schwerer löslichen Beimengungen befreit wurden. Nachdem dies drei- bis viermal wiederholt war, wurde aus heifsem Alkohol umkristallisiert, in dem das chlorhaltige Amin sich ziemlich gut löst.

Indem nur die reinsten Kristallisationen verwendet wurden, kam bei wiederholter Kristallisation ein Präparat heraus, das seinen Schmelzpunkt nicht weiter änderte, unter dem Mikroskop einheitlich war und den richtigen Chlorgehalt hatte. Schwere, farblose, undurchsichtige, krümelige Kristalle von unvollkommener Ausbildung. Die Substanz schmilzt bei 119° zu einer trüben Schmelze, die bei 130° klar wird.

0,0776 g Subst. gaben 0,0310 g AgCl.
0,0440 g Subst. gaben 1,58 ccm N_2 bei 18° und 715 mm Druck.

Für $C_{24}H_{18}NCl$:

Ber.: Cl 9,99% N 3,94%.
Gef.: Cl 9,88% N 3,95%.

Das Chlordibiphenylamin findet sich unter den Spaltungsprodukten zum Teil auch bei den Kristallen ausgeschieden und kommt von da beim Auskochen mit Alkohol in die Lösung, aus der es nach Abscheidung des Dichlorphenazins auf dem beschriebenen langwierigen Wege von seinen Begleitern getrennt werden kann.

Tetrabiphenylhydrazin und Brom.

Auch mit Brom entsteht in der ersten Phase ein unbeständiges, dunkelgrünes Bromid. Es fällt aus, wenn man zur gut gekühlten Benzollösung des Hydrazins (1 g) langsam die berechnete Menge Brom (1 Mol = 0,4 g) in Chloroform tropfen läfst. Nach einigem Stehen schlägt die Farbe in violett um, schliefslich verblafst auch diese Farbe, und die nur mehr schwach gefärbte Lösung enthält neben wenig Dibiphenylamin das doppelt bromierte Dibiphenylamin. Die Reaktion verläuft in der äufseren Erscheinung wie auch in der Natur der Endprodukte ganz ähnlich wie beim Tetratolylhydrazin. Zur Trennung der beiden Reaktionsprodukte wird die mit Wasser ausgeschüttelte Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Benzol von dem schwerer löslichen Dibiphenylamin befreit. Der Inhalt der Mutterlaugen liefert nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol das bromierte Amin in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 151°.

0,1040 g Subst. gaben 0,0814 g AgBr.

Für $C_{24}H_{17}NBr_2$:

Ber.: 33,40%. Gef.: 33,31%.

II. Versuche in der Naphtalinreihe.

Oxydation des ββ-Dinaphtylamins.

5 g des sekundären Amins wurden in 200 ccm Aceton vollständig gelöst. Unter Kühlung in Eis versetzt man nach und nach mit der berechneten Menge (0,97 g) feinst gepulverten Chamäleons. Die Temperatur hält man auf 5—10°. Nach Zugabe der obigen Menge an Kaliumpermanganat, versetzt man nochmals mit weiteren 0,2 g Chamäleon unter Eiskühlung und schüttelt einige Stunden auf der Schüttelmaschine. Nach dem Absaugen und Waschen des Braunsteins wird die etwas gefärbte Acetonlösung auf dem Dampfbad bis auf ein Viertel ihres Volumens eingeengt und zur Kristallisation stehen gelassen. Die schönen weifsen Kristalle werden abgesaugt, mit etwas kaltem Aceton gewaschen, aus der Mutterlauge erhält man noch eine weitere Kristallisation, ebenso läfst sich noch eine dritte Portion gewinnen. Die Ausbeute beträgt im ganzen 2,3 g.

Die zuerst gewonnenen Kristalle werden unter Filtration aus wenig heifsem Xylol umkristallisiert und mit Alkohol nach dem Absaugen gewaschen. Nach Wiederholung erhält man den Körper farblos vom Schmelzpunkt 273°.

Zur Analyse wurde das Dinaphtylaminotrinaphtylamin im absoluten Vakuum (Chloroformbad) getrocknet.

0,2564 g Subst. gaben 0,8420 g CO_2 und 0,1278 g H_2O.
0,1590 g Subst. gaben 0,5210 g CO_2 und 0,0788 g H_2O.
0,1870 g Subst. gaben 8,8 ccm N_2 bei 19° und 715 mm Druck.

Für $C_{40}H_{28}N_2$:

Ber.:	C 89,55%			H 5,22%		N 5,22%	
Gef.:	C 89,56%	89,37%		H 5,57%	5,54%	N 5,16%	—

In konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper mit braungelber Farbe löslich und wird auf Zusatz von Kaliumbichromat braungrün, mit einer Spur Nitrit braun.

Löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, unlöslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Gasolin.

Mit ätherischer Salzsäure entsteht beim Reiben das Chlorhydrat. Das Chlorhydrat des ββ-Dinaphtylamins erhält man ebenfalls erst beim Reiben.

Mit Brom in Chloroform erhält man nur schwache Grünfärbung unter Kernsubstitution und Entweichen von Bromwasserstoff.

Die beiden erwähnten Reaktionen sind also nicht die einem Hydrazin zukommenden.

Reduktionsversuch mit Eisessig und Zinkstaub.

Zur weiteren Prüfung, ob der vorliegende Körper ein Hydrazin sei, wurden einige Gramme der Verbindung vom Schmelzpunkt 273° mit Eisessig und Zinkstaub unter Rückfluſs gekocht. Auch nach mehrstündigem Kochen zeigte es sich, daſs kaum etwas in Lösung gegangen war. Nach dem Auskochen des Zinkstaubs mit Xylol, läſst eine Probe mit ätherischer Salzsäure beim Anreiben ein Chlorhydrat fallen. Nachdem das Xylol mit Dampf abgeblasen war, wurde der zurückgebliebene Körper mehrere Male mit Alkohol ausgekocht und nach der Filtration der Rückstand ebenso mit Xylol. Die Lösung wird mit ätherischer Salzsäure versetzt und angerieben. Der Körper wird nach halbstündigem Stehen filtriert und das Chlorhydrat mit Wasser und Äther zerlegt, wobei schwache Fluoreszenz zu beobachten ist. Der Schmelzpunkt lag bei 272°, die Mischprobe ergab 273°.

Spaltungsversuch mit konzentrierter Schwefelsäure.

Auch bei dem Spaltungsversuch des farblosen Körpers mit konzentrierter Schwefelsäure nach Wieland-Gambarjan[26]) erhielt man das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 273° zurück.

Es lag also in den beiden letzterwähnten Fällen die gleiche Base vor, die man bei der Oxydation des sekundären Amins, bei der Tetrazenspaltung und bei der Verkochung des Nitrosamins erhält. Die beiden Reaktionen sind wichtig, weil sie zeigen, daſs der zuerst sicher entstehende Dinaphtylstickstoff keine Neigung besitzt, sich zum Tetranaphtylhydrazin zu polymerisieren, sondern eine andere Form des stabilen bimolekularen Zustandes aufsucht. Wahrscheinlich ist demnach das Hydrazin leicht dissoziabel.

Reaktion nach Chattaway und Ingle.[27])

Eine weitere Möglichkeit, zum Tetranaphtylhydrazin zu gelangen, lag nach Art der Diacetbernsteinsäureestersynthese vor. 3 g ββ-

26) Tetraphenylhydrazin und Diarylhydroxylamin, München 1907, S. 54.
27) Journ. of the Chemical Society, 67, 1090.

Dinaphtylamin wurden in trockenem Äther gelöst und mit der berechneten doppelten Menge Natriumäthylat versetzt und mindestens 12 Stunden stehen lassen. Hierzu gibt man die berechnete Menge Jod in Äther I, wobei ein tiefdunkler Körper von blauschwarzer Farbe ausfällt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Äther wird der Körper tüchtig mit Wasser durchgeschüttelt, längere Zeit stehen lassen und nach dem Absaugen auf Ton getrocknet. Man kristallisiert aus Xylol heifs um unter Zusatz von Alkohol. Prächtige, wohlausgebildete, nadelförmige, goldgelbe, glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 179°.

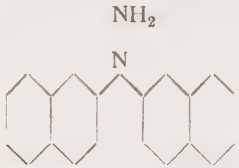
0,1181 g Subst. gaben 0,1064 g AgJ.

Für Dijoddinaphtylamin $C_{20}H_{13}NJ_2$:

Ber.: J 48,75%. Gef.: J 48,70%.

Das obige ätherische Filtrat wird mit Äther und schwefliger Säure durchgeschüttelt und der Äther getrocknet, der alsdann im Vakuum abgedampft wird. Nach dem Aufnehmen in Alkohol wird erwärmt, filtriert und getrocknet. Der Körper wurde aus heifsem Xylol-Alkohol wiederholt umkristallisiert; er zeigte den Schmelzpunkt 272°. Die Verbindung war also identisch mit den auf anderem Wege erhaltenen.

Asymmetrisches Dinaphtylhydrazin.



Um zum Tetranaphtylhydrazin zu gelangen, wurde auch hier der Versuch über das Tetrazen unternommen. Es wurde deshalb zuerst das asymmetrische Hydrazin dargestellt. 20 g β-Nitrosamin wurden mit 3 1/2 Liter Äther übergossen, zu dem wenig löslichen β-Dinaphtylnitrosamin auf einmal 150 g Zinkstaub gegeben und in einem Kältegemisch abgekühlt. Man versetzt nun in kleinen Portionen nach und nach mit 70 ccm Eisessig und schüttelt kräftig, wobei man, bis aller Eisessig zugesetzt ist, die Temperatur nicht über 20° steigen läfst. Alsdann gibt man noch einmal unter guter Kühlung 40 g Zinkstaub zu und schüttelt auf der Maschine so lange, bis man mit ätherischer Salzsäure eine weifse Fällung des Chlorhydrats vom Dinaphtyl-

hydrazin und keine Nebenfärbung mehr erhält. Man saugt sofort ab und wäscht mit Äther. Im Scheidetrichter wird die Ätherlösung mit Wasser und Natriumkarbonat zur Entfernung des Eisessigs mehrmals ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Man versetzt nun mit der hinreichenden Menge ätherischer Salzsäure, das farblose Chlorhydrat wird nach einhalbstündigem Stehen in Eis abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 16,2 g. Das Chlorhydrat kann aus heifsem Alkohol umkristallisiert werden. Die alkoholische Lösung versetzt man, nachdem man etwas abgekühlt hat, mit einem Gemenge von 10 ccm Ammoniak und 33 ccm absolutem Alkohol unter Umschütteln, kühlt in Eis ab, saugt ab, das Filtrat zeigt schöne Fluoreszenz. Das Hydrazin wird mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol. Aus dem eingeengten alkoholischen Filtrat erhält man einen weiteren Anteil. Das bräunlich gefärbte Hydrazin wird aus heifsem Alkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der an der Oberfläche noch immer etwas gefärbten glänzenden Blättchen liegt bei 141°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Äther, in den aromatischen Kohlenwasserstoffen, in Chloroform, in Eisessig in der Wärme, unlöslich in Gasolin.

0,1114 g Subst. gaben 0,3458 g CO_2 und 0,0561 g H_2O.
0,1685 g Subst. gaben 14,9 ccm N_2 bei 20° und 725 mm Druck.

Für $C_{20}H_{16}N_2$:

Ber.:	C 84,51 %	H 5,63 %	N 9,86 %.
Gef.:	C 84,65 %	H 5,63 %	N 9,80 %.

Tetranaphtyltetrazen.

Man löst einen Teil des obigen Hydrazins in reinstem Aceton, so dafs es beim Abkühlen auf eine Temperatur von mindestens —15° in Lösung bleibt. Hierzu läfst man eine konzentrierte Permanganatlösung in reinstem Aceton[28]) mäfsig rasch zufliefsen, so lange, bis die Farbe der Chamäleonlösung bestehen bleibt. Das herausgekommene Tetrazen läfst man im Kältegemisch stehen, kratzt es dann von den Wandungen des Gefäfses ab und wäscht es mit Aceton. Es wird nun portionenweise in der Kältemischung mit eiskalter schwefliger Säure verrieben, um den Braunstein zu entfernen. Man saugt den

28) B. 34, 497.

gelbbraunen Körper kalt ab und wäscht mit Wasser nach. Da das Tetrazen gegen Lösungsmittel in der Hitze sehr empfindlich ist, verfährt man zur Umkristallisation am besten so: Man erhitzt Toluol zum Sieden, trägt in dasselbe das Tetrazen ein, erwärmt ganz kurz unter Verreiben mit einem Glasstab und filtriert sofort in in einem Kältegemisch stehende Reagensgläser. Diese Operation wiederholt man mehrmals in kleinen Portionen. Nach längerem Stehen in Eis, kratzt man das Dinaphtyltetrazen von den Gefäfswandungen ab und wäscht mit kaltem Benzol. Dunkelgelbe Kriställchen. Schmelzpunkt 147° u. Zers.

0,0594 g Subst. gaben 5,35 ccm N_2 bei 21° und 724 mm Druck.

Für $C_{40}H_{28}N_4$:

Ber.: N 9,93%. Gef.: N 9,93%.

Verkochen des Tetrazens.

Mit dem bei der Umkristallisation auf dem Filter zurückgebliebenen und getrockneten Tetrazen wurde eine Stickstoffbestimmung des Azostickstoffs ausgeführt. 1,1048 g Substanz wurden mit 20 ccm Toluol in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt. Aufgefangen wurden bei einem Barometerstand von 717 mm und einer Temperatur von 24° 53,9 ccm Stickstoff im Azotometer = 5,27 Prozent. Theorie 4,96 Prozent. Das Toluol wird im Vakuum abgedampft. Nach dem Erkalten wird in absolutem Alkohol aufgenommen, verrieben und gewaschen; Dinaphtylamin konnte hierbei nicht aufgefunden werden.

Der ungelöst gebliebene und getrocknete Körper wird in Xylol heifs gelöst und die nach längerem Stehen abgeschiedenen nahezu farblosen Kristalle mit Benzol nachgewaschen. Sie wurden nochmals aus wenig heifsem Xylol umkristallisiert, wobei Fluoreszenz zu beobachten war, und nach zwölfstündigem Stehen abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen; Mischprobe mit Dinaphtylaminotrinaphtylamin und der entstandene Körper selbst gaben den Schmelzpunkt 273°. Es war also die nämliche Verbindung entstanden, wie bei der Oxydation des sekundären Amins.

Spaltung vom β-Dinaphtylnitrosamin.

3 g Nitrosoverbindung wurden mit 20 ccm Xylol unter Rückfluss und bei Ausschluss von Luft in einer Kohlensäureatmosphäre bis zur

vollständigen Abspaltung des Stickoxyds gekocht, was, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, eine bis eineinhalb Stunden in Anspruch nahm. Man erhielt 256,4 ccm Stickoxyd anstatt 263,9 ccm bei 724 mm Druck und einer Temperatur von 30°. Differenz 0,368 Prozent. Die Xylollösung wurde im Vakuum verdampft, mit etwa 50—60 ccm Äther verrieben und abgesaugt. Die gelben Kristalle wurden in möglichst wenig Xylol heifs gelöst, filtriert und in Eis stehend kristallisieren lassen. Zur Analyse wurde das Verfahren wiederholt. Aus dem ersten Filtrat erhielt man den gleichen gelben Körper. Die Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 273°, eine Mischprobe mit dem bei der Oxydation von ββ-Dinaphtylamin erhaltenen gab den gleichen Schmelzpunkt. Es war also bei der Nitrosospaltung der gleiche Körper entstanden. Die Gelbfärbung ist nur eine oberflächliche, die man durch wiederholtes Lösen in Xylol und wiederholtes Ausfällen mit ätherischer Salzsäure wegbringen kann. Der Körper zeigte die gleichen Eigenschaften wie der durch Oxydation gewonnene. Beim Anreiben mit ätherischer Salzsäure gab er das Chlorhydrat, die Löslichkeitsverhältnisse waren die nämlichen.

0,2112 g Subst. gaben 0,6928 g CO_2 und 0,1038 g H_2O.

Für $C_{40}H_{28}N_2$:

Ber.:	C 89,55%	H 5,22%.
Gef.:	C 89,46%	H 5,49%.

Das α,α-Dinaphtylnitrosamin auf dieselbe Weise gespalten, liefs nach dem Eindampfen im Vakuum eine Schmiere zurück, die nicht zum Kristallisieren zu bringen war und die deshalb nicht weiter untersucht wurde.

Auch die Versuche vom α,α-Dinaphtylamin aus über das noch unbekannte asymmetrische Hydrazin und Tetrazen zum α-Tetranaphtylhydrazin oder zu einer entsprechenden Base, wie oben, zu kommen, wurde aufgegeben, da sich das α-Dinaphtylhydrazin nur schwierig und in sehr wenig erfreulicher Ausbeute darstellen liefs.

III. Über Dianisyldiphenylhydrazin.

Das p-Methoxydiphenylamin wurde nach der von Wieland und Wecker[29]) beschriebenen Methode dargestellt. Statt der Ver-

29) B. 43, 708.

seifung mit Salzsäure nahm man dieselbe mit alkoholischem Kaliumhydroxyd vor, und zwar gab man auf 1 g Acetylkörper je 1 g Kali und je 2 ccm Alkohol. Nach dreiviertelstündigem Kochen scheidet sich beim Erkalten die Base in schönen braunen Nadeln aus, die zuerst mit kaltem Alkohol und dann mit Wasser gewaschen wurden. Aus 90 g p-Acetanisidin erhielt man 85 g rohes sekundäres Amin, das aus Ligroin oder besser aus Alkohol unter Zusatz von reiner Tierkohle umkristallisiert wird. Ausbeute 75 g. Aus dem Filtrat erhält man noch einen Teil.

Symmetrisches Dianisyldiphenylhydrazin.

10 g sekundäres Amin wurden in 100 ccm Aceton gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (2,64 g), feinst gepulvert, nach und nach versetzt. Bei einer Temperatur von höchstens 5° wurde mit der Oxydation begonnen. Es trat bald der Geruch nach Isonitril auf. Nachdem die berechnete Menge an Chamäleon zugegeben war, versetzte man nochmals nach und nach mit einem Überschufs an Permanganat (0,8 g) und schüttelte ebenso unter öfterer Eiskühlung. Schliefslich schüttelte man noch auf der Maschine, bis alles Permanganat in Braunstein übergegangen war. Im Mangandioxyd scheidet sich zum allergröfsten Teil das Hydrazin aus, das nach dem Absaugen mit Aceton gewaschen wurde. Aus dem im Vakuum eingeengten Filtrat kam noch ein kleiner Teil des Hydrazins heraus, der jedoch ohne Belang war.

Die braunsteinhaltigen Hydrazinrückstände (8 g) wurden mit schwefliger Säure schnell verrieben, bis der Braunstein nahezu in Lösung gegangen ist, sofort abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Das Hydrazin wurde rasch in heifsem Benzol gerade gelöst, filtriert und zur Kristallisation im Dunkeln stehen lassen. Zur Analyse wurden die Kristalle wiederholt aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Schöne glänzende, weifsgrau aussehende feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 130°. Ausbeute 6 g.

Bei gröfseren Mengen, die man ebenso leicht durch Oxydation gewinnen kann, ist es wegen der Empfindlichkeit des Hydrazins gegen Hitze ratsam folgendermafsen bei der Umkristallisation zu verfahren: Man erhitzt Benzol zum Sieden und trägt das Hydrazin in dasselbe ein, kocht ganz kurz die nahezu gesättigte Lösung auf, filtriert sofort und läfst im Dunkeln stehen. Nach dem Absaugen engt man dann das benzolische Filtrat fast ganz im Vakuum bei 30°

ein und wäscht das Auskristallisierte mit Aceton nach, wodurch man reines weifses Hydrazin erhält.

Das Hydrazin ist mäfsig löslich in Benzol, Toluol, Xylol, leichter in Chloroform, kaum löslich in Äther, Alkohol, Gasolin, ziemlich schwer löslich in Aceton.

0,1971 g Subst. gaben 0,5702 g CO_2 und 0,1074 g H_2O.
0,1436 g Subst. gaben 9,3 ccm N_2 bei 19° und 720 mm Druck.

Für $C_{26}H_{24}N_2O_2$:

Ber.:	C 78,78%	H 6,06%	N 7,07%.
Gef.:	C 78,89%	H 6,09%	N 7,15%.

Das Hydrazin gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine prächtige dunkelbraune Färbung. Versetzt man mit einer Spur Nitrit, so erhält man zuerst eine hellgrüne Färbung, die schliefslich dunkelgrün wird und bei längerem Stehen eine indigoblaue Färbung annimmt.

Die Färbung mit Eisessig ist folgendermafsen: in der Kälte rötlich, beim Erwärmen tief violett, nachher entsteht die Farbe des Anisazoniumsalzes.

Wie im theoretischen Teil auseinandergesetzt, wurde der qualitative Nachweis des chlorfreien Azins geführt; der gelbe Körper gab in Eisessiglösung ein Absorptionsspektrum mit einem scharf umgrenzten Streifen, dessen Maximum bei 525 µµ lag.

Die Spaltung des symmetrischen Hydrazins durch Chlorwasserstoff.

Je 5 g obigen Hydrazins wurden auf dem Wasserbade in ca. 60 ccm trockenem Benzol gelöst und hierzu je 100 ccm Aceton gegeben. Man kühlte in einem Kältegemisch und zwar so, dafs das Hydrazin in Lösung bleibt. Dann versetzte man aus einem Tropftrichter unter Umschütteln mit je 30 ccm ätherischer Salzsäure (etwa 12proz.), verdünnt mit 15 ccm trockenen Äthers. Im ersten Moment entsteht die Farbe eines blauvioletten Salzes und bald darauf die eines grünen, das sich schnell zersetzt, wobei die leuchtende dunkelrote Farbe des Anisazoniums auftritt. Nach mehrstündigem Stehen wird die dunkelrote Lösung mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, die wässerige rote Schicht jeweils abgelassen, die benzolisch-acetonige Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Die dunkelrote wässerige Lösung wird nochmals mit Äther ausgeschüttelt und diese ätherische

Lösung zu der zu trocknenden benzolisch-acetonigen gegeben. Hierauf versetzt man mit wenig Zinkstaub, schüttelt kräftig um und äthert sofort dreimal aus; schliefslich wird die grüne Lösung eine halbe Stunde über Calciumchlorid getrocknet. Was beim Ausäthern im Scheidetrichter zurückbleibt und beim Ablassen der Wasserschicht mit durchgeht, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, dann der Zinkstaub getrocknet. Die getrocknete ätherische Lösung des Dichlorazins läfst man verdunsten, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf, saugt ab und wäscht die gelben Kristalle mit Alkohol. Der den anderen Teil desselben Azins enthaltende Zinkstaub wird mit wenig heifsem Benzol ausgekocht und nach der Kristallisation mit absolutem Alkohol gewaschen; aus dem Filtrat gewinnt man noch einen Teil des chlorhaltigen Azins. Die beiden gleichen Azine werden zusammen aus möglichst wenig heifsem Benzol umkristallisiert unter Zusatz der gleichen Menge absoluten heifsen Alkohols; am nächsten Tage werden die schönen gelben Kristalle abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen, aus dem Filtrat erhält man einen zweiten Teil der Dichlorverbindung.

Schmelzpunkt: bei 244° Schwarzfärbung, bei 281° Zersetzung.

0,0583 g Subst. gaben 0,0358 g AgCl.

Für $C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_2$:

Ber.: Cl 15,33%. Gef.: Cl 15,18%.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Dichlorazin eine himbeerrote Färbung, während es mit Eisessig beim Erwärmen eine blaustichig violette schöne Färbung zeigt. Das Absorptionsspektrum hat eine ausgeprägte Bande bei 555—575, ihr Maximum liegt bei 565μμ.

Die getrocknete benzolisch-azetonige Lösung, die nach Essigester riecht, wird bis auf ein Viertel ihres Volumens abdestilliert, der Rest im Vakuum. Nach dem Absaugen wird mit kaltem Benzol gewaschen und die auf dem Filter zurückgebliebenen Kristalle des sekundären Amins einmal aus sehr wenig heifsem Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Kristalle zeigten den scharfen Schmelzpunkt des p-Methoxydiphenylamins (105°).

Die schwierige Abtrennung des chlorhaltigen Amins vom Chlorhydrat des p-Methoxydiphenylamins erreicht man dadurch, dafs man die verschieden grofse Kristallisationsgeschwindigkeit der beiden Chlorhydrate benützt, indem man den Rückstand der Endlaugen in

Äther löst und durch Zusatz von ätherischer Salzsäure ausfällt;[30]) man saugt ab und schüttelt die braungelbe Ätherlösung mehrmals mit Wasser aus, trocknet mit Chlorcalcium und verdampft alsdann die Ätherlösung; das Dickflüssige wird im Vakuum der Quecksilberluftpumpe fraktioniert. Bei 154° und einem Druck von 1,5 mm geht eine Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu Kristallen erstarrt. Von drei Spaltungen gewann man den Körper. Mit ätherischer Salzsäure fällt beim Reiben mit einem Glasstab das Chlorhydrat, während das Chlorhydrat des p-Methoxydiphenylamins sofort entsteht. Die Verbindung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine Gelbfärbung, die auf Zusatz einer Spur Natriumnitrit blau wird. Der chlorhaltige farblose Körper löst sich leicht in Alkohol und kristallisiert beim Reiben mit einem Glasstab unter Eiskühlung aus. Die Hauptmenge wird unter Filtration aus sehr wenig Gasolin heifs umkristallisiert unter Zusatz eines Impfkristalles. Die Kristalle werden nach dem Absaugen dreimal mit eiskaltem Gasolin gewaschen, beim Einengen des Filtrates erhält man einen zweiten Teil des o-Chlor-p-Methoxydiphenylamins. Schmelzpunkt 49°.

0,1648 g Subst. gaben 0,1020 g AgCl.

Für $C_{13}H_{12}ONCl$:

Ber.: Cl 15,21 %. Gef.: Cl 15,31 %.

IV. Über Tetratolylhydrazin.

o,o-Ditolylamin.

In vier Portionen wurden je 50 g o-Acettoluidin, 60 g o-Bromtoluol (ein Überschufs), 23,2 g frisch ausgeglühte Potasche, 1,5 g Naturkupfer C, etwas Jod und etwas Bromkalium in 200 ccm Nitrobenzol 25 Stunden im Sieden erhalten. Das Nitrobenzol wird alsdann mit Dampf vollkommen abgeblasen. Das Acetylprodukt, das bisweilen kristallisiert war, wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser einigemale durchgeschüttelt, filtriert, der Äther verdampft, dann in eine Schale und ins Vakuum gegeben. Manchmal kristallisierte das Acetylprodukt erst hier. Dasselbe wird zur Verseifung zwei Stunden

30) Wie man auch hier p-Methoxydiphenylamin zurückgewinnt, so bringt man durch fraktionierte Fällung erst die Schmieren zur Ausscheidung.

lang unter Rückfluß mit dem gleichen Gewicht Stangenkali in der doppelten Menge Alkohol (in ccm) gekocht. Das verseifte Produkt wurde mit Wasser ausgefällt, in Äther aufgenommen, mit viel Salzsäure und Wasser durchgeschüttelt. Man kann zur Reinigung des sekundären Amins auf zweierlei Art verfahren. Die salzsäurefreie Ätherlösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, mit ganz wenig Salzsäure vorgefällt, filtriert, unter Schütteln mit ätherischer Salzsäure ausgefällt, verrieben, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das kristallisierte Chlorhydrat wird mit Äther und Wasser im Scheidetrichter zerlegt, der Äther abgedampft und das Öl fraktioniert. Siedepunkt 305—308°. Im Vaakuum liegt der Kochpunkt bei 185° (13 mm).

Die andere Gewinnungsart des sekundären Amins ist die: Nachdem die salzsäurefreie Ätherlösung auf dem Dampfbad vollkommen vom Äther befreit ist, wird das o,o-Ditolylamin im Dampfstrom übergetrieben, was längere Zeit in Anspruch nimmt, da in der Stunde nur etwa 3 g übergehen. Am besten wird man überhitzten Wasserdampf anwenden.

Das o,o-Ditolylamin, das aus 200 g Acettoluidin in einer Ausbeute von 116 g gewonnen wurde, war bereits früher auf anderem Wege in einer Höchstausbeute von 10 Prozent erhalten worden.[31])

Die Eigenschaften entsprechen den in der Literatur verzeichneten.

Unterdessen war eine neue Methode für die Darstellung sekundärer Amine bekannt geworden,[32]) nach welcher sich dieselben einfacher, billiger, schneller und in besserer Ausbeute gewinnen lassen sollen. Dieses Verfahren wandte ich auf das o-Toluidin an, aber, trotz mehrstündigen Kochens und starker Ammoniakabspaltung, war kaum o,o-Ditolylamin entstanden.

Oxydation des o,o-Ditolylamins.

3 g sekundäres Amin werden in 40 ccm reinsten Acetons gelöst und auf mindestens —12° abgekühlt. Unter ständigem Schütteln im Kältegemisch wird nach und nach die berechnete Menge an Kaliumpermanganat (0,8 g) zugegeben. Hält man die Temperatur genügend

---

31) B. 20, 547; Ann. d. Chem. 238, 363.
32) D.R.P. Nr. 241853.

tief, so ist nur schwacher Isonitrilgeruch wahrzunehmen. Nach Verbrauch obiger Menge setzt man noch auf einmal 0,4 g Chamäleon zu und schüttelt. Nach kurzem Stehen im Kältegemisch saugt man sofort vom Braunstein ab, wäscht mit Aceton nach, filtriert nochmals, und entfernt sofort das Aceton im Vakuum unter Durchleiten von säurefreiem und trockenem Wasserstoff. Man verreibt das Zurückgebliebene, das nach Isonitril riecht, mit absolutem Alkohol und wäscht das farblose, nicht kristallinische Hydrazin mit absolutem Alkohol. Ausbeute 0,2 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 112° unter vorheriger Sinterung. Im Filtrat des Hydrazins entsteht bald ein gelber Körper, der wahrscheinlich zum Teil das tertiäre Azin ist. Im Braunstein findet sich nach dem Verreiben mit kalter schwefliger Säure ein gelber Körper vor, der auch dem Azin entsprechen dürfte.

Das gleiche o-Tetratolylhydrazin erhält man, wenn man 3 g sekundäres Amin in 30 ccm Äther I, zu dem man die Lösung von 0,7 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol gegeben hat, nach zwölfstündigem Stehen unter Eiskühlung mit 3,86 g Jod in Äther I versetzt; es fällt nach und nach Jodnatrium aus. Man schüttelt sofort mit Wasser und etwas schwefliger Säure durch, trocknet kurz in Eis stehend mit Chlorcalcium, entfernt den Äther ebenso wie oben das Aceton im Vakuum, fällt alsdann mit absolutem Alkohol aus und wäscht nach dem Absaugen mit absolutem Alkohol nach. Der Schmelzpunkt ist der gleiche wie oben. Im Filtrat entsteht auch hier ein gelber Körper. Die Ausbeute an Hydrazin ist auch hier gering.

Das Hydrazin gibt mit ätherischer Salzsäure eine intensive Dunkelgrünfärbung, die lange bestehen bleibt, während es mit konzentrierter Schwefelsäure eine stark tiefblaue Färbung annimmt, ebenso wie alle anderen ditertiären Hydrazine. Mit Eisessig entsteht sofort eine schwache Grünfärbung, die beim Erwärmen im Wasserbade stark grün wird. Das Hydrazin wird beim Reiben stark elektrisch.

Die Analyse wurde von dem durch Oxydation mit Permanganat gewonnenen Hydrazin ausgeführt.

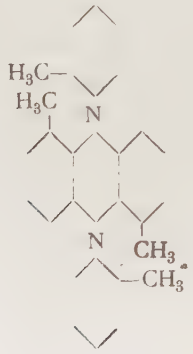
0,0622 g Subst. gaben 0,1956 g CO_2 und 0,0406 g H_2O.
0,0966 g Subst. gaben 6,5 ccm N_2 bei 24° und 709 mm Druck.

Für $C_{28}H_{28}N_2$:

Ber.:	C 85,71 %	H 7,14 %	N 7,14 %.
Gef.:	C 85,76 %	H 7,30 %	N 7,19 %.

Der Versuch, zum Hydrazin durch Oxydation des sekundären Amins mit Bleidioxyd in Ätherlösung zu gelangen, ergab ein Produkt, das mehr oder weniger stark gefärbt war und sich als unreiner erwies, wie das durch Oxydation mit Chamäleon gewonnene.

Ditolyldihydrotolazin.



Löst man 1 g Hydrazin in sehr wenig reinem Aceton und läfst gut verstopft im Dunkeln stehen, so fängt bald das Azin sich an zu bilden. Nach mehrtägigem Stehen saugt man von dem braungelben, amorphen Körper ab und wäscht mit Aceton. Die Verbindung gibt mit konzentrierter Schwefelsäure fast keine Färbung, erst auf Zusatz von Kaliumbichromat ensteht eine blaue Farbe, wie dies ja auch vom einfachen Phenoperazin bekannt ist.[33]) Auf Zusatz einer Spur Natriumnitrit wird die schwefelsaure Lösung ebenfalls blau. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unscharf bei 210—212°. Das acetonige Filtrat wird abgedampft und unter Erwärmen mit absolutem Alkohol verrieben, abgekühlt und der Alkohol nach dem Filtrieren abgedampft, dann mit wenig Aceton aufgenommen und nach dem Versetzen mit ätherischer Salzsäure angerieben und über Nacht verkorkt stehen lassen. Am nächsten Morgen hatte sich das Chlorhydrat des o,o-Ditolylamins abgeschieden. Damit ist gezeigt, dafs sich das Tetratolylhydrazin analog weiter verändert, wie seine Ver-

33) Annalen d. Chem. 381, 210.

wandten. Immerhin ist die Menge des aus der Spaltung isolierbaren o-Ditolylamins so gering, dafs man annehmen mufs, das Hydrazin habe sich hauptsächlich in anderer Richtung verändert, und zwar liegt die Annahme nahe, dafs auch hierbei ein stabiles Isomeres von Semidinstruktur entstanden ist.

Bei der schwierigen Beschaffung des Hydrazins bzw. des Azins war es leider unmöglich, eine gröfsere Menge des letzteren analysieren zu können. Wenn auch die Analyse nicht viel aussagt, so dürfte doch auf Grund der Entstehung und der Reaktionen die Annahme richtig sein, dafs wir es hier mit dem Ditolyldihydrotolazin zu tun haben.

0,0272 g Subst. gaben 0,0864 g CO_2 und 0,0175 g H_2O.

Für $C_{28}H_{26}N_2$:

Ber.: C 86,15% H 6,67%.
Gef.: C 86,63% H 7,19%.

Lebenslauf.

Ich, Artur Oskar Süsser, wurde zu Karlsruhe i. B. als Sohn des Zuschneiders Johann Süsser am 23. April 1879 geboren. Im Jahre 1886 trat ich in die erste Klasse der Ostendschule zu Frankfurt a. M. ein. Als meine Eltern nach Mannheim übersiedelten, trat ich im Jahre 1889 in die Sexta des Realgymnasiums ein. In der Unterprima verliefs ich vor Ostern wegen Domizilwechsels meiner Eltern die Schule und da ich in bayerischen Anstalten keine Aufnahme finden konnte, ging ich im Jahre 1899 wieder nach Mannheim zurück und nachdem ich die Aufnahmsprüfung bestanden hatte, verliefs ich im Jahre darauf mit dem Zeugnis der Reife das Grofsh. Realgymnasium daselbst. Im Oktober 1900 bezog ich die Universität Heidelberg, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich arbeitete dort fünf Semester praktisch bis zum Sommersemester 1903, wo ich mein Studium der Chemie aufgab. Im Oktober 1906 ging ich dann nach Wiederaufnahme meines Studiums an die Universität München und war hier bis zur Vollendung meiner Arbeit im chemischen Laboratorium des Staates zehn Semester beschäftigt. Mein Verbandsexamen machte ich im November 1908, das Doktorandum im Februar 1910 und das mineralogische Ergänzungsexamen im Juli 1909.